



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5709

Laserstrahl-Schweißen von NiTi-Formgedächtnis- legierungen

Th. Haas

Institut für Materialforschung
Projekt Mikrosystemtechnik

April 1996

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5709

Laserstrahl-Schweißen von NiTi-Formgedächtnislegierungen*

Th. Haas

Institut für Materialforschung
Projekt Mikrosystemtechnik

*von der Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

Laserstrahl-Schweißen von NiTi - Formgedächtnislegierungen

Abstract

Mit Hilfe eines Nd:YAG-Lasers wurde die Fügbarkeit binärer Nickel-Titan-Formgedächtnislegierungen mit 50,5 bzw. 48,5 Atom-% Ti untersucht. Die mechanischen Eigenschaften der Verbindungen wurden durch Zugversuche zwischen -80°C und $+200^{\circ}\text{C}$ nachgewiesen. Veränderungen im Umwandlungsverhalten wurden mittels kalorimetrischer Messungen (DSC) bestimmt. Die Korrelation der Eigenschaften mit dem wärmebeeinflussten Gefüge erfolgte durch Härtemessungen, lichtmikroskopische Untersuchung von Schliffen, sowie durch Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM). Im Raster-Elektronenmikroskop (REM) wurden die Versagensmechanismen geklärt.

Martensitische Verbindungen der Ti-reichen Legierung zeigten ein sprödes Versagen mit einer gegenüber dem Ausgangsmaterial auf die Hälfte verminderten Zugfestigkeit (600 MPa). Die reduzierte Festigkeit der Verbindungen wurde auf Korngrenzenausscheidungen der Ti_2Ni -Phase zurückgeführt. Aufgrund der Zwillingsverformung des Martensitgefüges wurden dennoch pseudoplastische Dehnungen von 7 % erreicht. In Verbindung mit der geringen Streuung der Festigkeitswerte konnten daher die Funktionseigenschaften lasergeschweißter Verbindungen innerhalb eines Dehnungsbereiches von 6 % ausgenutzt werden. Nach Verformung des Martensitgefüges auf Dehnungen von 6 % blieben im freien Formgedächtnis irreversible Dehnungen von 0,3 % zurück. Sowohl an lasergeschweißten Verbindungen, als auch im Gefüge vollständig umgeschmolzener Proben wurde ein weitgehender Erhalt des Formgedächtniseffektes nachgewiesen. Dieser wurde auf hoch bewegliche Zwillingsgrenzen im Schweißgut zurückgeführt, womit auch das gegenüber dem Ausgangsmaterial unveränderte Deformationsverhalten zu erklären war.

Lasergeschweißte Verbindungen der Ni-reichen Legierung erreichten im pseudoelastischen Zustand mit 820 MPa eine relative Zugfestigkeit von 78 % in bezug auf das Ausgangsmaterial. Durch die ausgeprägte plastische Verformung vollständig umgeschmolzener Proben wurde die Duktilität des Schweißgefüges bestätigt. Das pseudoelastische Funktionsverhalten konnte im gesamten elastischen Deformationsbereich von 7 % genutzt werden. Nach Verformung auf Dehnungen von 7 % blieben bei lasergeschweißten Proben irreversible Dehnungen von 0,15 % zurück. Dagegen wurde am vollständig umgeschmolzenen Material ein Ausbleiben der pseudoelastischen Rückverformung beobachtet. Im Laserprozeß wurden jedoch geringe Nahtabmessungen erzielt, so daß an den geschweißten Verbindungen ein gutes Funktionsverhalten erreicht wurde. An vollständig umgeschmolzenen Proben wurden überlagerte Verformungsmechanismen eines zweiphasigen Gefüges (Martensit - Austenit) nachgewiesen. Dennoch zeigten die lasergeschweißten Verbindungen das gleiche Verformungsverhalten wie das Ausgangsmaterial. Die pseudoelastischen Plateauspannungen der Verbindungen stiegen ebenso wie im Ausgangsmaterial mit der Prüftemperatur linear an. Nach Durchlaufen pseudoelastischer Belastungszyklen zurückbleibende Dehnungen zeigten gegenüber dem Ausgangsmaterial ebenfalls eine unveränderte Temperaturabhängigkeit.

Laser Beam Welding of NiTi - Shape Memory Alloys

Abstract

Using a Nd:YAG laser, the weldability of binary nickel-titanium shape memory alloys containing 50.5 and 48.5 at.-% Ti respectively was investigated. By tensile tests within a temperature range of -80°C to +200°C the mechanical properties of the laser welded joints were examined. Changes in the transformation behaviour were detected by calorimetric measurements (DSC method). The stress-strain behaviour was attributed to the microstructure of the welds, revealed by optical microscopy and transmission electron microscopy (TEM). Using a scanning electron microscope (SEM), the mechanisms of failure were examined.

Joints of the martensitic Ti-rich alloy were brittle, showing an ultimate tensile strength of 600 MPa, corresponding to half of the value of the base material. The reduction in strength was explained by the formation of Ti_2Ni precipitations along grain boundaries in the weld. Since the welds still exhibited twin deformation, pseudoplastic strains of 7 % were achieved. Ultimate strength data showed a very low scatter. Therefore it was possible to use the shape memory effect up to a strain of 6 % without failure. After a total elongation to 6 % strain, the laser welded joints showed a free recovery with an amnesia of 0.3 %. The shape memory effect was shown to be retained in the laser welded joints. This was attributed to the mobility of twin boundaries within the weld, which was presumed to be the reason for an unchanged deformation behaviour in comparison with the base material.

Laser welded joints of the Ni-rich alloy showed an ultimate tensile strength of 820 MPa (pseudoelastic state), corresponding to 78 % of the base material. The ductile behaviour of the joints was confirmed by the stress-strain curve of completely remolten material simulating the weld. It was possible to use the pseudoelasticity within the full elastic range up to a strain of 7 %. After elongation to 7 % strain, the laser welded joints showed a permanent set of 0.15 %. In contrary, completely remolten material did not show any pseudoelastic springback. Since the dimensions of the welds obtained by laser process were small, the welded joints showed a good pseudoelasticity. The deformation behaviour of completely remolten material referred to a dual-phase microstructure (martensite - austenite). Nevertheless, laser welded joints showed the same deformation behaviour as the base material. The pseudoelastic plateau stresses of the welds obeyed to the same linear temperature dependency, as the base material. The temperature dependency of the permanent set, which was observed after the completion of pseudoelastic deformation cycles, remained unchanged, as well.

Inhalt	Seite
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Kenntnisstand	3
2.1 Grundlagen des Formgedächtniseffektes	3
2.2 NiTi-Formgedächtnislegierungen	6
2.3 Kenntnisstand zum Fügen von NiTi-Legierungen	10
3 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden	11
3.1 <u>Materialien</u>	11
3.1.1 Anlieferzustand	11
3.1.2 Wärmebehandlung	13
3.2 <u>Experimentelle Methoden</u>	13
3.2.1 Gefügeuntersuchung	13
3.2.2 Bestimmung der Umwandlungsverläufe und -temperaturen	16
3.2.3 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und der Formgedächtniseigenschaften	18
3.2.4 Laserbearbeitung	23
3.2.5 Wärmebehandlung lasergeschweißter Verbindungen	27
4 Versuchsergebnisse	28
4.1 <u>Gefüge</u>	28
4.1.1 Ausgangsmaterialien	28
4.1.2 Lasergeschweißte Verbindungen	32
4.1.3 Wärmebehandelte Ni ₄₉ Ti-Verbindungen	37
4.1.4 Bruchflächen	42
4.2 <u>Umwandlungsverläufe und -temperaturen</u>	46
4.2.1 Ausgangsmaterialien	46
4.2.2 Schweißgefüge	49
4.2.3 Wärmebehandelte Ni ₄₉ Ti-Proben	51
4.3 <u>Härte</u>	53
4.3.1 Ausgangsmaterialien und lasergeschweißte Verbindungen	53
4.3.2 Wärmebehandelte Ni ₄₉ Ti-Verbindungen	56
4.4 <u>Spannungs-Dehnungsverhalten im Zugversuch</u>	57
4.4.1 Ausgangsmaterialien	57
4.4.2 Lasergeschweißte Verbindungen	61

		Seite
4.5	<u>Formgedächtniseigenschaften</u>	67
4.5.1	Ausgangsmaterialien	67
4.5.2	Lasergeschweißte Verbindungen	70
5	Diskussion	76
5.1	Laserprozeß	76
5.2	Gefüge	78
5.3	Mechanische Eigenschaften	89
5.4	Formgedächtniseffekt und Pseudoelastizität	101
6	Zusammenfassung	115
7	Literaturverzeichnis	118

Abkürzungen

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Erklärung</u>
a	nm	Gitterkonstante eines Kristallgitters
A	%	Bruchdehnung
A _f	°C	Austenit-Finishtemperatur
A _s	°C	Austenit-Starttemperatur
AES		Augerelektronen-Spektroskopie
B19'		monoklines Gitter der NiTi-Martensitphase
B2		kubisch primitives Gitter der NiTi-Austenitphase vom Typ CsCl
DSC		differential scanning calorimetry
E	GPa	Elastizitätsmodul
EDX		energiedispersive Röntgenanalyse
EELS		Elektronenenergieverlust-Spektroskopie
ESMA		Elektronenstrahl-Mikroanalyse
HV0,1		Vickershärte bei 981 mN Prüflast
L ₀	µm	Meßlänge bei der Längen- bzw. Dehnungsmessung
M _d	°C	Grenztemperatur, unterhalb der ein Austenitgefüge spannungsinduziert in Martensit umwandeln kann
M _f	°C	Martensit-Finishtemperatur
M _s	°C	Martensit-Starttemperatur
n		Losgröße für statistische Auswertung
R		rhomboedrisch verzerrtes Austenitgitter von NiTi, "R-Phase"
R ^C _f	°C	R-Phasen-Finishtemperatur beim Abkühlen
R ^C _s	°C	R-Phasen-Starttemperatur beim Abkühlen
R ^h _f	°C	R-Phasen-Finishtemperatur beim Aufheizen
R ^h _s	°C	R-Phasen-Starttemperatur beim Aufheizen
R _m	MPa	Zugfestigkeit
R _p	MPa	Dehngrenze
REM		Raster-Elektronenmikroskopie
T	°C	Temperatur
T ₀	°C	Gleichgewichtstemperatur der Martensit- und der Austenitphase
TEM		Transmissions-Elektronenmikroskopie
α	°	Verzerrungswinkel eines rhomboedrischen Kristallgitters
β	°	Verzerrungswinkel bei der Umwandlung der NiTi-Austenitphase in die R-Phase
ε	%	Dehnung
ε _{irrev}	%	irreversible Dehnung aufgrund eines unvollständigen Formgedächtniseffektes

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Erklärung</u>
ϵ_n	%	normierte Dehnung, aus Maschinenweg berechnet
ϵ_r	%	nach Entlastung zurückbleibende Dehnung
ϵ_t	%	Totaldehnung
σ	MPa	äußere Spannung
$\sigma_{PL,3}$	MPa	Plateauspannung zur spannungsinduzierten Martensitbildung, ermittelt bei 3 % Totaldehnung
$\Delta\sigma$	MPa	Spannungshysterese

1. Einleitung

Formgedächtnislegierungen können sich nach Verformung und anschließender Erwärmung an ihre ursprüngliche Gestalt "erinnern". Wird die Rückverformung beim Aufheizen behindert, so werden im Kontakt erhebliche Spannungen aufgebaut. Diese Effekte beruhen auf einer temperaturbedingten Martensitumwandlung des Gefüges. Anliegende Kräfte können jedoch auch bei konstanter Temperatur eine spannungsinduzierte Martensitbildung bewirken. Hierbei werden "pseudoelastische" Dehnungen frei, die nach Entlastung wieder zurückgehen, so daß ein gummiartiges Verhalten beobachtet wird.

Die bemerkenswerten Eigenschaften des Formgedächtniseffektes wurden erstmals 1951 von Chang und Read an einer Cd-Au-Legierung entdeckt [1] und im Jahre 1956 durch Hornbogen an β -Messing phänomenologisch beschrieben [2]. An Nickel-Titan-Legierungen (NiTi) wurde der Formgedächtniseffekt 1963 von Buehler und Gilfrich nachgewiesen [3], die Klärung der zugrundeliegenden Mechanismen dauerte bis etwa 1990 an. Aufgrund der hohen Materialkosten wurde in weiteren Entwicklungsarbeiten versucht, an Eisen-Basislegierungen vergleichbare Funktionseigenschaften zu erzielen [4-11]. Bis heute stellen jedoch NiTi-Legierungen unter allen bekannten Materialien die mit Abstand effizientesten Funktionseigenschaften aufgrund des Formgedächtniseffektes zur Verfügung [12-35]. Der aufwendige Herstellungsprozeß wird heute beherrscht, so daß verschiedene Standardlegierungen erhältlich sind.

Bei der ersten kommerziellen Anwendung wurden bereits 1969 geschweißte Hydraulikleitungen (200 bar) in Flugzeugen durch lösbare Rohrverbinder aus NiTi ersetzt [36,37]. Trotz hoher Stückzahlen (über 500 000) wurden bisher keine Ausfälle bekannt. Die einfache Montage und schnelle Lösbarkeit im Servicefall führte zu erheblichen Kostenvorteilen. Seither konzentriert sich die Entwicklung von Formgedächtnisanwendungen auf die Aktorik, beispielsweise an Stellgliedern, Befestigungselementen, Ventilen, Überlastschaltern und Steckersystemen [38-41]. Marktbeherrschend sind jedoch zur Zeit pseudoelastische NiTi-Legierungen, die aufgrund ihrer Bioverträglichkeit zunehmende Verwendung in der Medizintechnik finden [42-48]. Diese Vorteile werden beispielsweise für flexible Greifinstrumente, Zahnspangen, Stents, Implantate und Führungsdrähte in endoskopischen Instrumenten genutzt. Viele Entwicklungen für minimal invasive Operationstechniken gehen mit einer zunehmenden Miniaturisierung von Komponenten einher, die in multifunktionale Baugruppen zu integrieren sind.

Problematisch ist zur Zeit das Fehlen einer zuverlässigen Verbindungstechnik für NiTi-Komponenten. Die heute überwiegend angewendeten Verfahren Quetschen, Nieten und Klemmen können nur wenige Anwendungen abdecken. Klebverbindungen erreichen nicht die geforderte Sicherheit und Bioverträglichkeit. Reibschweiß- [49,50] und Widerstandstoßschweißverfahren [51-53] sind im Regelfall auf einfache Geometrien beschränkt, das Schweißen mit Lasern wurde nur ansatzweise untersucht. Aufgrund der Ausscheidung versprödender Phasen wurden beim Einsatz von CO₂-Lasern [54,55] nur geringe Festigkeiten erzielt, die Formgedächtniseigenschaften wurden nicht systematisch untersucht.

Moderne Festkörperlaser bieten aufgrund ihrer kürzeren Wellenlänge bessere Voraussetzungen, um durch lokal eng begrenzten Wärmeeintrag und hohe Abkühlgeschwindigkeiten eine geringe Schädigung der Funktionseigenschaften bei guten Festigkeitswerten zu erreichen.

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in einer Untersuchung der Fügbarkeit von NiTi-Formgedächtnislegierungen mit einem Nd:YAG-Festkörperlaser. Hierfür wurden zwei typische Legierungen mit Formgedächtniseffekt und mit pseudoelastischem Verhalten ausgewählt. Die Festigkeit und das Funktionsverhalten der Verbindungen wurde charakterisiert und mit den Eigenschaften des Ausgangsmaterials verglichen. Die Korrelation der Eigenschaften mit dem wärmebeeinflussten Gefüge erfolgte durch Härtemessungen, Licht- und Elektronenmikroskopie, sowie durch mikroanalytische Verfahren. An kleinen Materialquerschnitten wurde die Übertragbarkeit der Festigkeitswerte auf miniaturisierte Bauteilabmessungen überprüft. Der maximale Einfluß des Fügeprozesses auf die Formgedächtniseigenschaften konnte an vollständig umgeschmolzenen Proben untersucht werden. Das Potential festigkeitssteigernder Maßnahmen wurde ebenso aufgezeigt, wie die Möglichkeiten einer optimierten Prozeßführung. Die in der Fügezone veränderten Funktionseigenschaften und die Versagenssicherheit der Verbindungen wurden herangezogen, um die Eignung des Schweißverfahrens zu beurteilen.

2. Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Grundlagen des Formgedächtniseffektes

Formgedächtniseigenschaften und pseudoelastisches Verhalten werden an verschiedenen Legierungen beobachtet, deren Austenitgefüge eine reversible Martensitumwandlung durchläuft. Technisch genutzt werden heute vor allem NiTi-, CuAlNi- und CuZnAl-Legierungen. Dabei werden an NiTi die weitaus größten Dehnungsbeträge erreicht. Die Voraussetzungen, die für ein Auftreten des Formgedächtniseffektes zu erfüllen sind, wurden in der Literatur ausführlich geschildert [56-70]. Im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit werden nachfolgend die wichtigsten Eigenschaften der Martensitumwandlung einer zunächst austenitischen Formgedächtnislegierung beschrieben.

Oberhalb der sogenannten M_d -Temperatur liegt das Austenitgefüge auch bei mechanischer Belastung stabil vor, ohne aufgrund der anliegenden Spannungen in Martensit umzuwandeln, Bild 2.1. Die mechanischen Eigenschaften des Austenitgefüges sind dabei mit dem gewöhnlicherweise an Stählen beobachteten Verhalten vergleichbar. Beim Abkühlen unter die Martensit-Starttemperatur M_s werden durch Umklapp- und Schervorgänge diffusionslos Martensitlatten gebildet. Mit weiterer Abkühlung läuft die Gefügeumwandlung kontinuierlich bis zum Erreichen der Martensit-Finistemperatur M_f in kristallographisch bestimmten Schersystemen unter Zwillingsbildung ab. Aus dieser Umwandlung resultiert eine veränderte Stapelfolge und somit ein anderer Gittertyp.

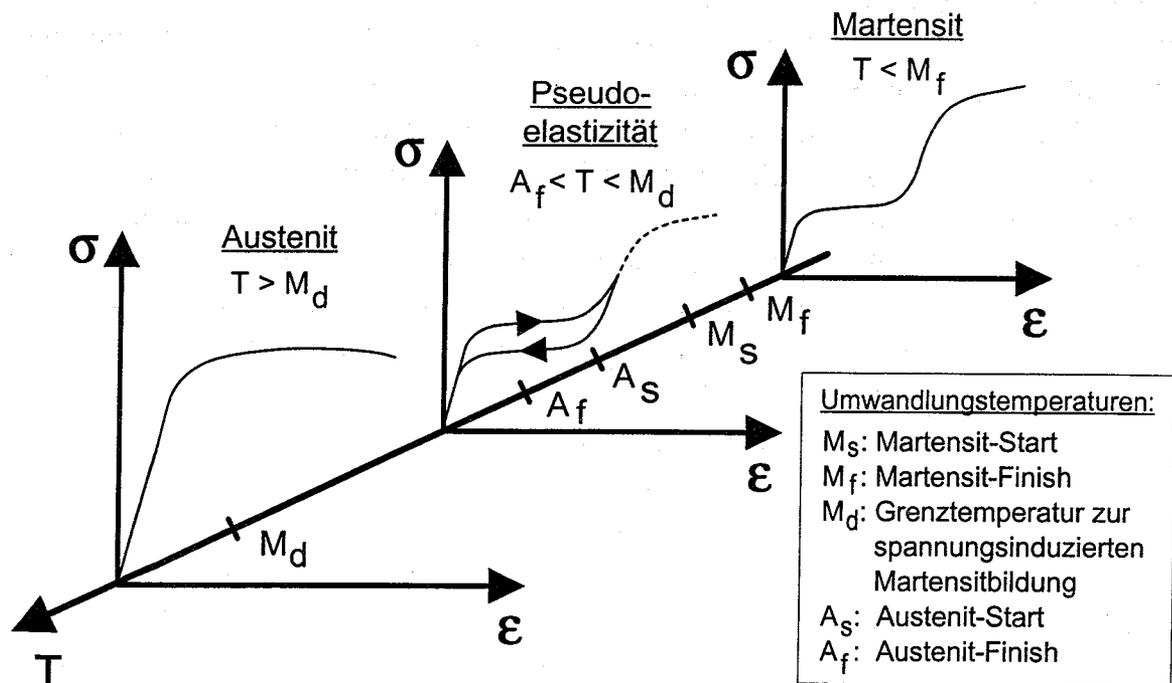


Bild 2.1: Schematisches σ - ϵ - T -Verhalten von Formgedächtnislegierungen

Bei der thermisch bedingten Martensitumwandlung werden durch die skalare Umwandlungsgröße Temperatur sämtliche kristallographisch möglichen Orientierungsvarianten der Martensitphase gebildet. Wird das martensitische Zwillingsgefüge mechanisch belastet,

so entsteht oberhalb einer scheinbaren Streckgrenze ein sogenanntes "Martensitplateau". Eine Verschiebung der Zwillingsgrenzflächen innerhalb der Martensitlatten ermöglicht dabei beträchtliche pseudoplastische Dehnungen. Nach Entlastung bleiben diese bis auf einen elastischen Dehnungsanteil bestehen, verschwinden jedoch nach dem Aufheizen über die Austenit-Finishtemperatur A_f , so daß ein Formgedächtniseffekt beobachtet wird.

Anders als bei einer thermoelastischen Umwandlung kann ein Martensitübergang jedoch auch bei konstanter Temperatur aufgrund von Spannungen ablaufen. Durch gerichtete Kräfte werden dabei lediglich bestimmte, in Vorzugsrichtungen orientierte Martensitvarianten gebildet. Wird der Austenit oberhalb A_f , jedoch unterhalb der M_d -Temperatur mechanisch belastet, so läuft bei konstanter Plateauspannung eine spannungsinduzierte Martensitbildung ab. Die erheblichen Umwandlungsdehnungen verschwinden bei Entlastung (idealerweise vollständig) unter einer Spannungshysterese, so daß ein pseudoelastisches Verhalten zu beobachten ist. Mit zunehmender Temperatur wird die Austenitphase immer stabiler, so daß für die Martensitbildung höhere mechanische Spannungen aufzuwenden sind. Von Formgedächtnislegierungen ist dabei eine lineare Temperaturabhängigkeit der Plateauspannungen bekannt. Da die Austenitphase oberhalb M_d auch bei Belastung stabil vorliegt, ist hier eine spannungsinduzierte Martensitbildung nicht mehr möglich.

Das ungewöhnliche Deformationsverhalten im martensitischen bzw. im pseudoelastischen Zustand wird für die Funktionseigenschaften der Formgedächtnislegierungen genutzt. Im sogenannten freien Formgedächtnis wird zunächst das Martensitgefüge durch Zwillingsbewegung verformt, so daß nach Entlastung ein großer Dehnungsbetrag pseudoplastisch zurückbleibt, Bild 2.2, links. Beim Aufheizen über die Austenit-Starttemperatur A_s beginnt die Rückbildung der Martensitlatten im primär vorliegenden Austenitgefüge. Hierbei geht die Probendehnung zurück, da mit abnehmendem martensitischen Phasenanteil die für eine pseudoplastische Verformung notwendigen Zwillingsgrenzen verschwinden. Die Rückumwandlung ist mit Erreichen der Austenit-Finishtemperatur A_f abgeschlossen, wobei die ursprüngliche Gestalt des martensitischen Zustandes angenommen wird. Wird die Rückumwandlung in die ursprüngliche Form dagegen beim Aufheizen behindert, so werden im unterdrückten Formgedächtnis erhebliche Spannungen aufgebaut. Nach der Austenitumwandlung stehen dabei die Spannungen zur Verfügung, die aufgrund der σ - ϵ -Kurve des Austenitgefüges bei entsprechender Dehnung zu erwarten sind.

Im beschriebenen Formgedächtniseffekt wird mit der Martensitumwandlung lediglich eine definierte Form angenommen, weshalb dieser als Einweg-Effekt bezeichnet wird. Durch geeignete Trainingsmethoden können in den Materialien jedoch gerichtete Spannungsfelder (beispielsweise um Versetzungen oder Ausscheidungen) eingestellt werden, die bei der Grenzflächenbewegung rücktreibende Kräfte liefern. Somit ist allein aufgrund der Temperaturführung im Zweiweg-Effekt eine Gestaltänderung zwischen zwei definierten Formen ohne äußere Last möglich. Sowohl der Einweg-, als auch der Zweiweg-Effekt sind für aktorische Anwendungen von Interesse, aufgrund der geringeren zyklischen Stabilität und der aufwendigen Einstellung kommt letzterer jedoch nur selten zur Anwendung. Auf konstruktiv einfache Weise ist dasselbe Funktionsverhalten auch durch äußere Gegenkräfte (Feder,

Schichtverbund) an Materialien mit Einweg-Verhalten erreichbar, weshalb diese häufig bevorzugt werden.

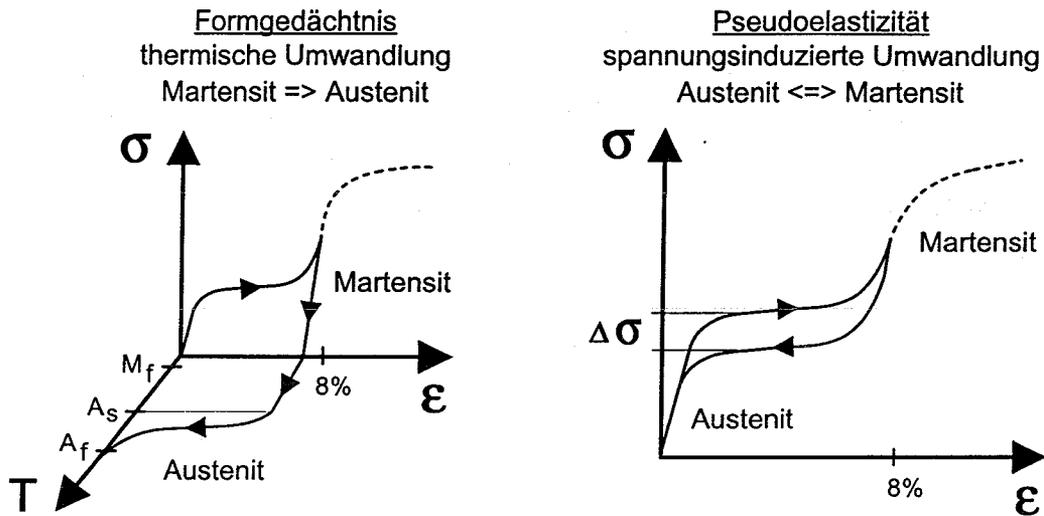


Bild 2.2: Formgedächtniseffekt und Pseudoelastizität

Im pseudoelastischen Zustand liegt das Gefüge zunächst austenitisch vor, wandelt jedoch bei Belastung spannungsinduziert in Martensit um, Bild 2.2, rechts. Bei einer konstanten Plateauspannung werden mit fortschreitender Martensitbildung große Dehnungen frei, die nach Entlastung mit der Rückbildung der Martensitlatten wieder verschwinden. Ein solches pseudoelastisches Verhalten kann für hochflexible Instrumente genutzt werden, die dennoch eine hohe Versagenssicherheit aufweisen müssen. Die Spannungshysterese zwischen Hin- und Rückumwandlung ist dabei ein Maß für die Verlustenergie beim Durchlaufen der Belastungs-/Entlastungszyklen.

Wird die Grenzflächenbewegung bei der thermischen oder spannungsinduzierten Martensitumwandlung behindert, so ist eine geringere Reversibilität der umwandlungsbedingten Dehnungen zu erwarten. Durch Wechselwirkung der Martensitlatten mit Spannungsfeldern um Versetzungen und Ausscheidungen kann der Formgedächtniseffekt beeinträchtigt werden. Nach den Umwandlungs- bzw. Belastungszyklen zurückbleibende irreversible Dehnungen werden daher als Gütemerkmal für den Formgedächtniseffekt bzw. das pseudoelastische Verhalten angesehen. Wird das Gefüge der Formgedächtnislegierungen beispielsweise durch plastische Verformung, Wärmebehandlung oder im Schweißprozeß verändert, so kann die Zunahme der irreversiblen Dehnung als Beurteilungskriterium für die Änderung der Funktionseigenschaften herangezogen werden. Da der Formgedächtniseffekt und das pseudoelastische Verhalten nur im rein elastischen Verformungsbereich geringe irreversible Dehnungen aufweisen, ist deren Nutzung durch die wahre Streckgrenze beschränkt. Versagensrelevante Materialkennwerte (Streckgrenze, Zugfestigkeit, Bruchdehnung) ermöglichen dabei eine Abschätzung der Sicherheitsreserven bei der Nutzung der Funktionseigenschaften.

2.2 NiTi-Formgedächtnislegierungen

Im Gleichgewichts-Phasendiagramm Titan-Nickel [71] weist die intermetallische Verbindung NiTi bei niedrigen Temperaturen einen sehr schmalen Existenzbereich auf, Bild 2.3. Auf der Ti-reichen Seite ist dieser bei der peritektischen Temperatur (984°C) nur geringfügig bis zu 50,5 Atom-% Ti erweitert. Ni-reiche Zusammensetzungen zeigen dagegen bei der Eutektikalen (1118°C) eine maximale Ni-Löslichkeit von 57 Atom-%. Bei höheren Temperaturen wird der Existenzbereich der NiTi-Phase bis zum kongruenten Schmelzpunkt (1310°C) erneut schmaler.

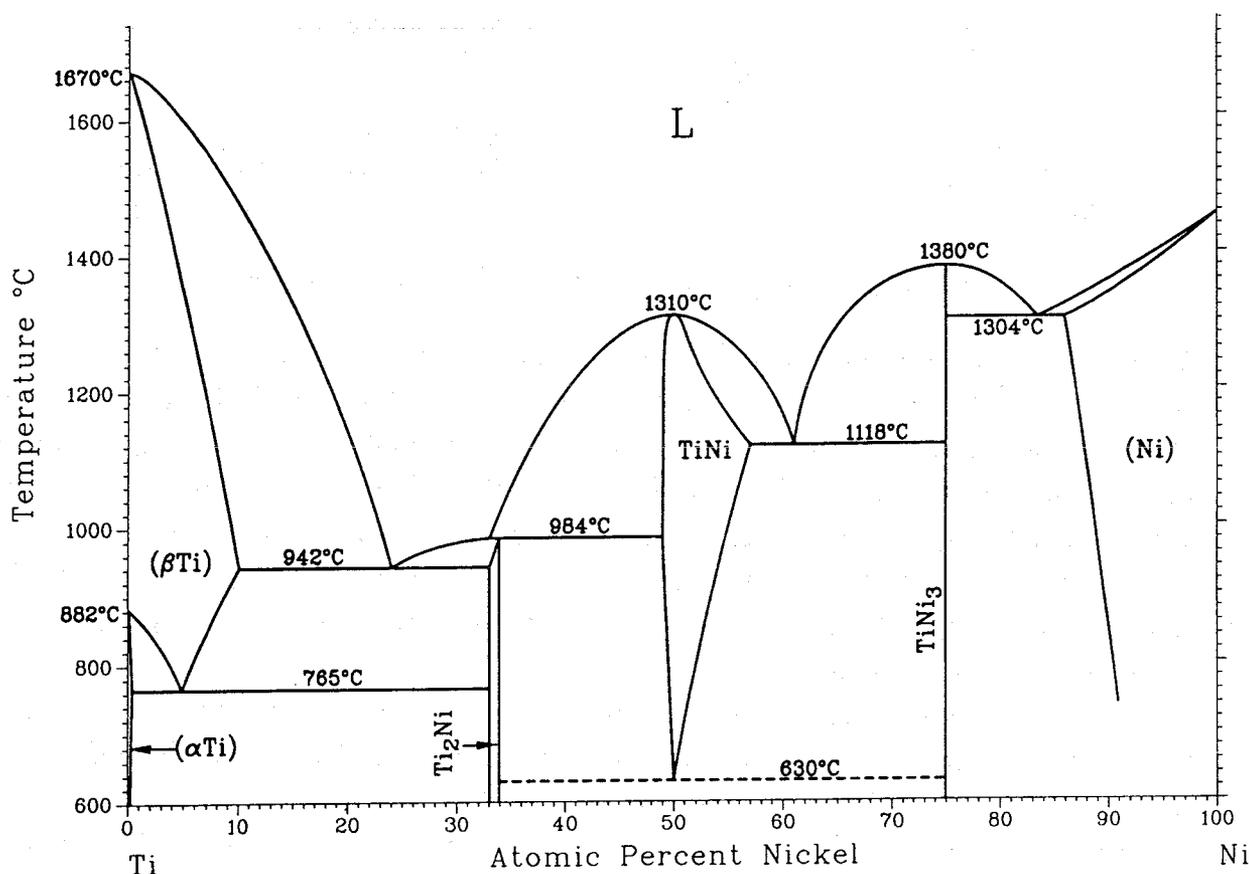


Bild 2.3: Gleichgewichts-Phasendiagramm Titan-Nickel [71]

Aufgrund des beim Abkühlen verengten Löslichkeitsbereiches sind sowohl die Herstellung, als auch Wärmebehandlungen von NiTi-Legierungen im Hinblick auf die Ausscheidung versprödender Phasen als problematisch anzusehen. Erschwerend kommt hinzu, daß die Umwandlungstemperaturen von NiTi-Formgedächtnislegierungen eine starke Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung aufweisen (10 K / 0,1 Atom-% Ni [72]), weshalb deren Stöchiometrie sehr genau einzustellen ist. Für Formgedächtnisanwendungen werden binäre NiTi-Legierungen mit Ni-Gehalten zwischen ca. 49 Atom-% und 52 Atom-% eingesetzt. Ti-reiche Legierungen besitzen relativ hohe Umwandlungstemperaturen und liegen daher bei Raumtemperatur martensitisch vor, Ni-reiche Materialien sind gewöhnlich austenitisch. Letztere können unterhalb der M_d -Temperatur bei Belastung

spannungsinduziert in Martensit umwandeln, stark Ni-reiche Materialien liegen dagegen stabil austenitisch vor.

Auf der Ti-reichen Seite wird bei 984°C die Gleichgewichtsphase Ti_2Ni durch eine peritektische Reaktion ($NiTi + L \rightarrow Ti_2Ni$) gebildet. Bei Wärmebehandlungen an Legierungen mit Ti-reicher Zusammensetzung kann Ti_2Ni demnach beim Unterschreiten der Peritektikalen aus der NiTi-Phase ausscheiden. Bei der Herstellung im Schmelzspinnverfahren [73] zeigte die Ti_2Ni -Ausscheidungsphase bei starker Unterkühlung (unter Si-Zugabe) eine hohe Keimbildungsgeschwindigkeit, so daß deren Auftreten auch bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten zu erwarten ist. Ti_2Ni besitzt eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Gitterkonstanten von $a = 1,132 \text{ nm}$ und ist mit dem NiTi-Gitter inkohärent [74]. Weitere Ausscheidungsphasen mit Ti-reicher Zusammensetzung sind aus der Literatur nicht bekannt. Auf der Ni-reichen Seite des Phasendiagramms wird die stabile Phase Ni_3Ti durch eine eutektische Reaktion ($L \rightarrow NiTi + Ni_3Ti$) bei 1118°C gebildet. Beim Abkühlen Ni-reicher Legierungen kann diese Phase daher beim Unterschreiten des Homogenitätsbereiches aus NiTi ausscheiden. In der Literatur werden zusätzlich die metastabilen Phasen Ni_4Ti_3 (alternative Bezeichnung: $Ni_{14}Ti_{11}$ oder "X-Phase", 57 Atom-% Ni), sowie Ni_3Ti_2 (60 Atom-% Ni) angegeben [75,76]. Eine Ausscheidung dieser Phasen aus Ni-reichen Legierungen wird schon nach geringen Glühzeiten bei niedrigen Auslagerungstemperaturen berichtet [77]. Ni_4Ti_3 besitzt ein rhomboedrisches Gitter (Gitterparameter: $\alpha = 113,9^\circ$, $a = 0,670 \text{ nm}$) und bildet linsenförmige Ausscheidungen, deren Normale in $\langle 111 \rangle$ -Richtung des Austenitgitters orientiert ist [78]. Die mit dem NiTi-Gitter kohärenten Teilchen bewirken in $\langle 111 \rangle$ -Richtung eine Gitterverzerrung von 2,7 %, senkrecht dazu ist die Verzerrung gering (0,3 %). Orientierte Spannungsfelder um gerichtete Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen werden daher als Ursache für den Allround- und den Zweiweg-Formgedächtniseffekt angesehen [79,80]. In neueren Arbeiten [81,82] wird eine eutektoide Reaktion ($NiTi \rightarrow Ti_2Ni + Ni_3Ti$) bei 630°C (unterbrochene Linie) in Frage gestellt, so daß der Existenzbereich der NiTi-Phase bis zur Raumtemperatur reicht.

Die Martensitumwandlung der NiTi-Hochtemperaturphase (Austenit) kann je nach Legierungszusammensetzung, Versetzungsdichte und Ausscheidungszustand in mehreren Teilschritten erfolgen. Beim Abkühlen wird dabei die Umwandlungssequenz Austenit \rightarrow I-Phase \rightarrow R-Phase \rightarrow Martensit beobachtet. Der Austenit besitzt ein kubisch primitives Gitter vom Typ CsCl (Gitterbezeichnung gemäß Strukturbericht: B2) mit einer kubischen Gitterkonstanten von $a = 0,302 \text{ nm}$ [83]. Bei der Umwandlung in die sogenannte inkommensurable Phase (I-Phase) wird dem Austenitgitter eine Verschiebungswelle aufgeprägt, deren Periode ein irrationales Vielfaches der Gitterkonstanten ergibt [84,85]. Diese Phasenumwandlung 2. Ordnung ist als Vorläuferreaktion der Martensitumwandlung anzusehen und zeigt keinen Formgedächtniseffekt. Im Hinblick auf die zu untersuchenden Formgedächtniseigenschaften wird die Vorläuferreaktion nicht näher betrachtet.

Durch eine Dehnung des Austenitgitters in eine der $[111]$ -Richtungen (Raumdiagonale) entsteht das rhomboedrisch verzerrte Gitter der R-Phase, Bild 2.4. Wird deren Gitterstruktur durch Stapelfolgen der (111) -Ebenen (Ebenen dichtester Kugelpackung) beschrieben, so ist zu erkennen, daß nach jeder 9. Ebene eine periodische Abfolge erreicht wird [86]. Die

Struktur der R-Phase wird daher auch als "9R-Martensit" bezeichnet. Der R-Phasen-Übergang ist ebenso wie die spätere Martensitumwandlung mit einem Formgedächtniseffekt verbunden, dabei wird allerdings in $\langle 111 \rangle$ -Richtung eine maximale Dehnung von lediglich 1 % (Martensitumwandlung: 10 %) erreicht [87]. Da für die R-Phasenumwandlung des Austenits nur geringe Scherbeträge erforderlich sind ($\beta = 89,5^\circ$ [24]), weisen beide Gitter eine große Ähnlichkeit auf. Mit der Rückumwandlung in Austenit ist nur eine geringe Temperaturhysterese verbunden [88,89], weil im Gegensatz zur Martensitumwandlung keine Grenzflächenbewegung erforderlich ist, die durch den Defektzustand des Materials behindert werden kann. In Elektronenstrahl-Beugungsbildern ist die R-Phase an Übergitterreflexen auf exakten $1/3$ -Positionen der $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Gittervektoren vom Austenitgitter zu unterscheiden [70].

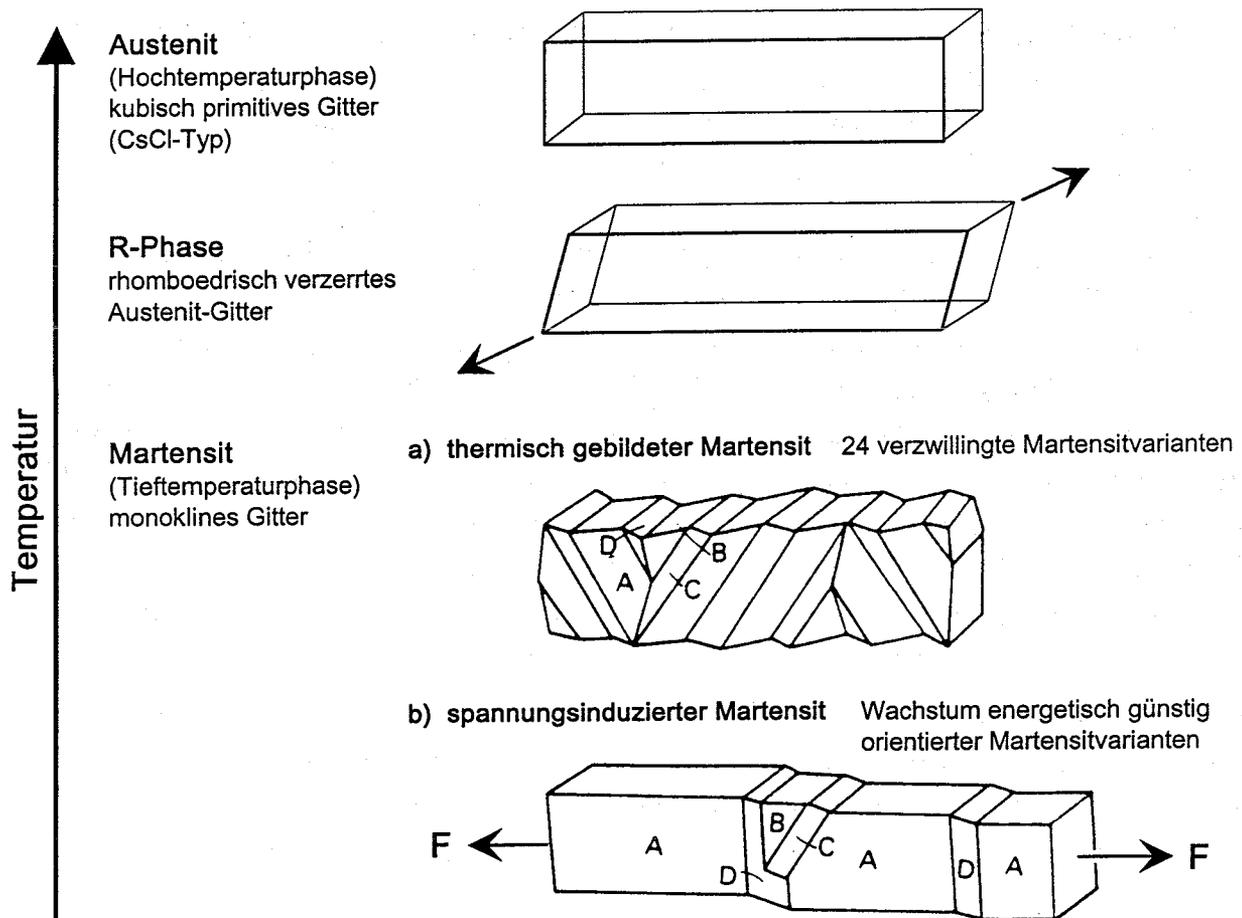


Bild 2.4: Stadien der Martensitumwandlung in NiTi

Bei weiterer Abkühlung findet die Umwandlung in die monokline Gitterstruktur (Bezeichnung gemäß Strukturbericht: B19') des Martensits statt. In diesem monoklin verzerrten Gitter ist ein Winkel größer als 90° ($\beta = 97,8^\circ$), die Seitenlängen sind alle verschieden (Gitterparameter: $a = 0,290$ nm, $b = 0,411$ nm, $c = 0,465$ nm) [75]. Trotzdem weist das monokline Martensitgitter eine große Ähnlichkeit mit dem kubischen Austenitgitter auf: In vier benachbarte, kubische Elementarzellen des Austenitgitters kann eine tetragonale Elementarzelle eingezeichnet werden [83], Bild 2.5, links. Im direkten Vergleich

mit der monoklinen Elementarzelle des Martensits (Bild 2.5, rechts) ist die Ähnlichkeit beider Gitter zu erkennen. Berechnet man die Volumina der Elementarzellen (Austenit: $54,78 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$, Martensit: $54,79 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$), so wird die annähernde Volumenkonstanz bei der Martensitumwandlung von NiTi deutlich.

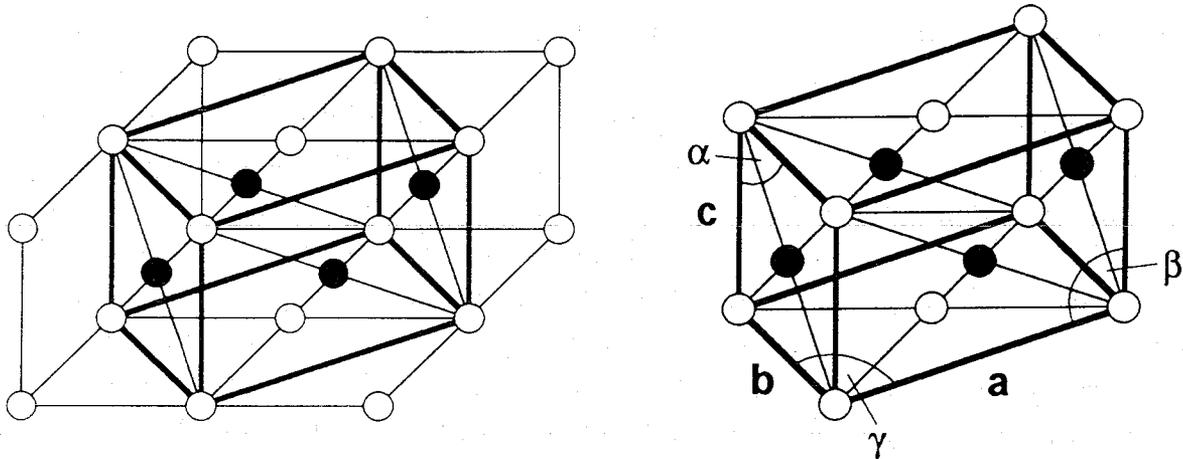


Bild 2.5: Ähnlichkeit der tetragonalen Elementarzelle des Austenits (links) und des monoklinen Martensitgitters (rechts), O : Nickel, ● : Titan

Das Martensitgitter entsteht durch Scherung in einer der beiden $[110]$ -Richtungen des Austenitgitters entlang einer der sechs (100) -Ebenen. Da jeweils zwei gegenläufige Scherbewegungen (mit unterschiedlichem Vorzeichen) möglich sind, ergeben sich in NiTi insgesamt 24 kristallographisch mögliche Martensitvarianten [25,27]. Im Inneren sind die Martensitlatten von Zwillingsgrenzen durchzogen, auf deren Verschiebung symmetrisch zur Habitusebene (invariante Ebene) der Formgedächtniseffekt beruht. Bei einer temperaturbedingten Martensitumwandlung werden alle 24 Orientierungsvarianten gebildet. Mehrere Martensitvarianten ordnen sich dabei ebenso wie die Varianten der R-Phase in sogenannten selbstakkommodierten Gruppen symmetrisch an, um die Verzerrungsenergie während der Gitterumwandlung zu minimieren [25,26]. Durch Anlegen einer äußeren Spannung können die Zwillingsgrenzflächen leicht verschoben werden. Dabei wachsen zu den inneren Spannungen günstig orientierte Martensitvarianten bevorzugt auf Kosten der anderen (Variantenkoaleszenz). Findet dagegen eine spannungsinduzierte Martensitbildung statt, so entstehen in polykristallinen Materialien lediglich wenige, energetisch günstig zu den Spannungsfeldern orientierte Varianten. Im Gegensatz zur temperaturbedingten Umwandlung (skalares Temperaturfeld) wird hier die treibende Kraft zur Umwandlung durch eine vektorielle Größe (gerichtete Spannung) geliefert. Entsprechend wird in Einkristallen lediglich eine einzige Martensitvariante gebildet. Diese besitzt unter allen kristallographisch möglichen Varianten den größten Schmidfaktor, sie weist daher bezüglich der äußeren Spannung die maximale Scherkomponente auf. Weiterführende Angaben zur Kristallographie der NiTi-Phasen sind in der Literatur zu finden [27, 57, 68-70, 90].

2.3 Kenntnisstand zum Fügen von NiTi-Legierungen

In der Literatur lagen zum Schmelzschweißen von NiTi-Formgedächtnislegierungen nur wenige Untersuchungen vor. Für viele Anwendungsfälle werden Durchsetzverbindungen (z. B. Nieten), Klebverbindungen und Quetschverbindungen eingesetzt, die jedoch oft die geforderte Versagenssicherheit und Bioverträglichkeit nicht erreichen. Festphasen-Fügetechniken wie das Reibschweißen [49,50] und das Widerstands-Stoßschweißen [51,52] können in atmosphärischer Umgebung ausgeführt werden, da Oxidfilme durch eine Zustellbewegung aus der Fügezone verdrängt werden. Der an den Fügeflächen anliegende Druck führt zu starker plastischer Verformung und einem sehr feinkörnigen Rekristallisationsgefüge im Schweißgut. An Ni-reichen Verbindungen wurden daher im Widerstands-Stoßschweißverfahren sehr hohe Zugfestigkeiten von über 80 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial erreicht [52]. Die festgestellte Verschiebung der Umwandlungstemperaturen und die Veränderung der Formgedächtniseigenschaften sollen sich durch nachträgliche Wärmebehandlungen [89] oder durch Kaltverformung und anschließende Glühung [52] beseitigen lassen. Nachteilig ist bei diesen Verfahren die Beschränkung auf festgelegte, im Regelfall rotationssymmetrische Geometrien. Da eine aufwendige Prozeßregelung erforderlich ist und Spannvorrichtungen konstruiert werden müssen, bieten die Verfahren nur eine geringe Flexibilität. Weder das Reibschweißverfahren, noch das Widerstands-Stoßschweißverfahren können beim Fügen miniaturisierter Bauteile angewendet werden. Neuere Untersuchungen befassen sich mit dem elektrischen Widerstandsschweißen (Punktschweißverfahren) [91,92]. An Ni-reichen Verbindungen erzielte Festigkeitswerte (etwa 50 % des Ausgangsmaterials) zeigten eine breite Streuung, die Formgedächtniseigenschaften wurden nicht untersucht.

Untersuchungen zum Laserstrahl-Schweißen von NiTi-Legierungen wurden bisher ausschließlich mit CO₂-Lasern durchgeführt [54, 55]. Dabei wurde eine NiTi-Legierung (50,7 Atom-% Ni) verwendet, die bei Raumtemperatur noch nicht vollständig in Austenit umgewandelt war und daher ein zweiphasiges Gefüge (Martensit + Austenit) zeigte. Die bei -40°C martensitischen Verbindungen erreichten eine Zugfestigkeit von 34 % des Ausgangsmaterials, im pseudoelastischen Zustand (40°C) wurde eine Festigkeit von ca. 60 % erzielt. Angaben über die statistische Absicherung der Festigkeitswerte durch eine ausreichende Probenanzahl sind diesen Arbeiten nicht zu entnehmen. Das spröde Versagen in der Nahtmitte lasergeschweißter Verbindungen führen die Autoren auf Ti₂Ni-Ausscheidungen in einem dendritisch erstarrten Gefüge zurück. Die Aussage, daß Formgedächtniseffekt und pseudoelastisches Verhalten der Verbindungen mit denen des Ausgangsmaterials identisch sind, kann angezweifelt werden. Im Zugversuch wurden keine Feindehnungsmessungen durchgeführt, aufgrund der relativ geringen Nahtabmessungen konnte daher das Verhalten der Fügezone nicht genau erfaßt werden. Aus den vorliegenden Untersuchungen [54, 55] ergeben sich somit keine abgesicherten Erkenntnisse zum Laserstrahl-Schweißen von NiTi-Legierungen.

3. Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

3.1 Materialien

3.1.1 Anlieferzustand

Die Ti-reiche Legierung (Herstellerbezeichnung: "BH") wurde in Form von kaltgewalzten Blechen in den Stärken 500 μm (Coilbreite: 153 mm) und 170 μm (Coilbreite: 55 mm) von Fa. Raychem (Menlo Park, USA) bezogen. Nach Herstellerangaben [93, 94] erfolgte die Herstellung beider Blechdimensionen aus jeweils einer Gußcharge (Stärke 500 μm : Ingot "BH 18", Stärke 170 μm : Ingot "BH 21"). Die Materialien wurden in mehreren Schritten der Warmumformung und anschließenden Zwischenglühungen zunächst auf eine Stärke von 3 mm reduziert. Danach wurden die Bleche mit Umformgraden von 25...30 % im Durchziehverfahren kaltgewalzt, bei 800°C zwischengeglüht und zur Entfernung von Oxidschichten gebeizt. Das Material wurde in den letzten Walzschritten rein kaltverformt und lag in beiden Dimensionen mit einem Umformgrad von ca. 30 % vor. Der Hersteller gab folgende mechanischen und physikalischen Kennwerte, sowie eine Wärmebehandlungsanweisung für die Ti-reiche Legierung an [95, 96], Tabelle 3.1.

Gefüge bei Raumtemperatur	Martensit
Schmelzpunkt	1300°C
Dichte	6,5 g/cm ³
spezifischer elektrischer Widerstand	Martensit: $8 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$, Austenit: $1 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$
linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient	Martensit: $6,6 \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$, Austenit: $1,1 \cdot 10^{-5} 1/\text{K}$
E-Modul	Martensit: 40 GPa, Austenit: 70 GPa
Streckgrenze	Martensit: 100 MPa (*), Austenit: 700 MPa
Zugfestigkeit	Martensit: 1250 MPa, Austenit: 1200 MPa
Bruchdehnung	Martensit: 15...20 %
maximaler Einweg-Formgedächtniseffekt	5 %
empfohlene Wärmebehandlung zur Einstellung des Formgedächtniseffektes	400°C / 20 min an Luft, Abschrecken im Wasserbad

Tabelle 3.1: Herstellerangaben zur Ti-reichen Legierung (NiTi "BH")

(*) scheinbare Streckgrenze zur Zwillingsdeformation

Die Ni-reiche Legierung (Herstellerbezeichnung: "SE 508") wurde ebenfalls in Blechform von Fa. NDC (Nitinol Devices & Components Inc., Fremont, USA) in den Stärken 500 μm (Coilbreite: 53 mm) und 170 μm (Coilbreite: 18 mm) aus einer Charge bezogen. Da eine Kaltverformung dieses Materials aufgrund der pseudoelastischen Eigenschaften schwierig ist, wurden die Bleche in warmgewalztem Zustand geliefert. Dabei lag die Umformtemperatur bei ca. 600°C [97]. Mit den einzelnen Walzstichen an Luft wurde ein Umformgrad zwischen 20 und 25 % eingestellt. Beim Walzen der 500 μm starken Bleche auf die Folienabmessung (170 μm) zeigte starke Reißbildung an den Blechrändern die problematische Umformbarkeit dieser Legierung. Die angerissenen Bereiche mußten vor jedem

Walzschrift abgetrennt werden, um ein Durchreißen der Blechbänder im nächsten Walzstich zu vermeiden. Bei der Reduzierung auf dünne Querschnitte war daher mit starkem Materialverlust zu rechnen. Vom Hersteller wurden für das Ni-reiche Material die in Tabelle 3.2 aufgeführten mechanischen und physikalischen Kennwerte, sowie eine Wärmebehandlungsvorschrift angegeben [98-100].

Gefüge bei Raumtemperatur	Austenit
Schmelzpunkt	1350°C
Dichte	6,5 g/cm ³
Zugfestigkeit bei T = 20°C	1150 MPa
Bruchdehnung bei T = 20°C	10 %
Pseudoelastischer Temperaturbereich	20...80°C
Belastungs-Plateauspannung bei T = 20°C	480 MPa
Entlastungs-Plateauspannung bei T = 20°C	135 MPa
irreversible Dehnung nach Totaldehnung von 8 % bei T = 20°C	0,2 %
empfohlene Wärmebehandlung zur Einstellung der Pseudoelastizität	550°C / 5 min an Luft, Abschrecken im Wasserbad

Tabelle 3.2: Herstellerangaben zur Ni-reichen Legierung (NiTi "SE 508")

Beide Legierungen wurden nach der Entfernung von Oxidschichten chemisch analysiert und zeigten die in Tabelle 3.3 angegebenen Zusammensetzungen. Die Elemente Ni und Ti wurden nach Auflösen der Bleche in Säure, Eindampfen und Einschmelzen in Lithiumborat-Tabletten durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [101, 102] bestimmt. Der Sauerstoffgehalt wurde durch Trägergas-Heißextraktion [103], der Gehalt an Begleitelementen nach Auflösen in Säure durch Atomemissions-Spektroskopie (ICP/OES-Analyse) [104, 105] ermittelt. Da weitere Begleitelemente (z. B. C, Cu) nur in geringen Gehalten nachweisbar waren, wurden die Angaben der Originalanalyse in Masse-% unter Bezug auf die vier Hauptbestandteile (Ni, Ti, Fe, O) in Atom-% umgerechnet.

Kurzbezeichnung: Herstellerbezeichnung: Blechstärke:	Ni ₄₉ Ti NiTi "BH"		Ni ₅₁ Ti NiTi "SE 508"	
	500 µm	170 µm	500 µm	170 µm
Analyse-Nr.:	33/93	32/93	183/94	182/94
Ni [at.-%]	49,3 (± 0,07)	49,6 (± 0,10)	51,5 (± 0,06)	51,3 (± 0,01)
Ti [at.-%]	50,6 (± 0,14)	50,3 (± 0,15)	48,4 (± 0,05)	48,5 (± 0,01)
O [ppm]	930 (± 17)	1170 (± 300)	830 (± 67)	2740 (± 330)
Fe [ppm]	160 (± 5)	210 (± 7)	100 (± 3)	80 (± 1)

Tabelle 3.3: Chemische Zusammensetzung der NiTi-Legierungen
in Klammern: Standardabweichung

Die Ni/Ti-Stöchiometrie kann aufgrund der Analyse mit einer Wiederholbarkeit von ca. 0,5 Atom-% angegeben werden. Im folgenden werden daher für die Ti-reiche Legierung (NiTi "BH") die Kurzbezeichnung Ni_{49}Ti , für das Ni-reiche Material (NiTi "SE 508") die Abkürzung Ni_{51}Ti verwendet. Bei der Ni_{51}Ti -Legierung war ein hoher Sauerstoffgehalt in der geringen Materialstärke (170 μm) festzustellen. Dieser wurde auf Sauerstoffdiffusion während der Warmumformung der Bleche an Luft zurückgeführt.

3.1.2 Wärmebehandlung

Das Ni_{49}Ti -Material wurde zur Einstellung des Formgedächtniseffektes bei 400°C 20 min (170 μm -Bleche) bzw. 25 min (500 μm -Bleche) geglüht. Über eine Reduzierung der Versetzungsdichte des kaltverformten Materials sollte dadurch die Martensitumwandlung bei definierten Umwandlungstemperaturen ermöglicht werden. Am Ni_{51}Ti -Material wurde dagegen eine Wärmebehandlung bei 550°C durchgeführt, um das Umwandlungsplateau bei der spannungsinduzierten Martensitbildung einzustellen. Für 170 μm starkes Folienmaterial wurden Glühzeiten von 5 Minuten eingehalten, die 500 μm starken Bleche wurden 10 Minuten geglüht. Da das Durchwärmen der 500 μm -Bleche im Vergleich zu den 170 μm -Folien langsamer erfolgte, wurde hier eine gegenüber der Herstellerempfehlung 5 min längere Glühzeit zur Homogenisierung des Temperaturprofils über den Blechquerschnitt eingehalten. Die Wärmebehandlungen wurden in Muffelöfen (Fa. Heraeus, Typ M 110) an Luft vorgenommen, die Proben wurden direkt nach Ofenentnahme im Wasserbad abgeschreckt. Die Isttemperatur wurde an den Blechen mit NiCr/Ni-Thermoelementen überprüft, wobei eine Abweichung von der am Ofen eingestellten Solltemperatur von maximal ± 3 K gemessen wurde. Während die 500 μm -Bleche innerhalb von 5 Sekunden nach Ofenentnahme und anschließendem Abschrecken im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt waren, hatte das 170 μm starke Folienmaterial bereits unmittelbar nach Entnahme aus dem Ofen Raumtemperatur erreicht. In beiden Fällen kann daher die Abkühlgeschwindigkeit mit einem Wert von ≥ 100 K/s abgeschätzt werden. Diese Wärmebehandlungen des gewalzten Anlieferzustandes wurden für beide Materialien als konditionierter Ausgangszustand für alle weiteren Untersuchungen festgelegt.

3.2 Experimentelle Methoden

3.2.1 Gefügeuntersuchung

Für die Präparation metallographischer Schlitze wurden die NiTi-Bleche zur Entfernung von Oxidschichten gebeizt (Beizmittel siehe Tabelle 3.4), mit einer Blechschere auf Abmessungen von ca. 12 x 7 mm² geschnitten und in Zweikomponenten-Epoxidharz (Araldit, Fa. Ciba Geigy, unter Zugabe von 0,3 μm -Tonerdepulver) eingebettet. Nach dem Aushärten wurden die Proben maschinell auf einer Schleifmaschine (Fa. Struers, Planopol/Pedemax 2) unter Wasserkühlung auf SiC-Papier mit Körnungen von 180 bis 4000 geschliffen. Dabei wurde die Drehzahl (150 min⁻¹) ebenso wie der Auflagedruck gering gehalten. Mit

Diamantpaste (mittlere Partikelgrößen: 9, 6, 3, 1 µm) wurden die Proben weiter auf einem Poliertuch unter Zugabe einer alkoholischen Suspension (Lubricant blau) poliert. Direkt vor dem Ätzen erfolgte per Hand eine Feinpolitur der Oberflächen mit SiO₂-Suspension (OPS, Fa. Struers). Da der hohe Korrosionswiderstand der NiTi-Legierungen eine Korngrenzen- oder Kornflächenätzung erschwert, mußte zur Kontrastierung der Oberflächen auf die in Tabelle 3.4 aufgeführten Farbniederschlagsätzungen zurückgegriffen werden. Dabei war ein gleichmäßiger Niederschlag der Ätzmittel im Schweißgefüge schwer zu erreichen, die Kontraste waren bei lichtmikroskopischen Aufnahmen häufig nur schwach. Das Gefüge wärmebehandelter Schweißnähte war dagegen im Schliffbild wegen einer verbesserten Ätzbarkeit deutlich besser darzustellen.

Die am Ni₅₁Ti-Material fest anhaftende Oxidschicht war mechanisch durch Schleifen nur schwer entfernbar. Auch durch naßchemisches Ätzen bei verschiedenen Badtemperaturen war ein gleichmäßiger Abtrag nur schwer zu erreichen. Mit der verwendeten Titan-Beize [107] war eine Auflösung der Schicht möglich, doch erwies sich die ungleichmäßige Schichtstärke in der Folienabmessung als problematisch. Das Oxid selbst ging nur langsam in Lösung, beim Durchbruch der Deckschicht setzte im Grundmaterial starker Lochfraß ein. Die Ätzzeiten mußten daher genau kontrolliert und Beizmittelreste durch intensives Spülen mit Wasser beseitigt werden. Bei sehr ungleichmäßiger Schichtstärke wurden die Oxide durch Schleifen mechanisch entfernt.

Legierung	Beizmittel	Ätzlösung
Ni ₄₉ Ti	10 ml HF 5 ml HNO ₃ 85 ml dest. H ₂ O Beizdauer: ca. 2 min bei Raumtemperatur	120 ml dest. H ₂ O 15 ml HCl konz. 15 g Na ₂ S ₂ O ₅ (Natriumdisulfid) 10 g K ₂ S ₂ O ₅ (Kaliumdisulfid) 2 g NH ₄ HF ₂ (Ammoniumhydrogenfluorid) Ätzdauer: ca. 30 sec
Ni ₅₁ Ti	25 ml HNO ₃ 10 ml HF Beizdauer: 3...5 min bei Raumtemperatur	100 ml Beraha BIII-Stammlösung + 1 g K ₂ S ₂ O ₅ (Kaliumdisulfid) neu anzusetzen Beraha BIII-Stammlösung: 600 ml dest. H ₂ O 400 ml HCl 50 g Ammoniumbifluorid Ätzdauer: ca. 10 sec

Tabelle 3.4: Beizmittel und Ätzlösungen für die NiTi-Legierungen [106, 107]

Die lichtmikroskopische Untersuchung der metallographischen Schliffe erfolgte unter polarisiertem Licht mit einem Auflichtmikroskop MeF-3 der Fa. Reichert & Jung. Bei der Untersuchung der mit Farbniederschlagsätzungen kontrastierten Schliffe war je nach Polarisation entweder eine deutliche Darstellung der Korngrenzen oder der Ausscheidungsphasen zu erreichen. Bei der Bestimmung der mittleren Korngröße war auf eine geeignete Polarisatorstellung zu achten, da auch regelmäßig geformte Polygone teilweise aus mehreren Körnern bestanden. Zur Beurteilung des Ausscheidungszustandes im Schweißgefüge waren

in der Regel mehrere Schliffe erforderlich, da sich bei ungleichmäßiger Ätzung Schleier auf der Oberfläche niederschlugen, die einem typischen Ausscheidungsbild ähnlich sahen.

Zur Bruchflächenuntersuchung an Zugproben wurde ein Raster-Elektronenmikroskop (REM) der Fa. Jeol (Typ JSM 840) mit Beschleunigungsspannungen zwischen 5 und 20 kV verwendet. Um kleine, auf der Bruchfläche liegende Partikel abzubilden, war die Hintergrundstrahlung aus tiefer liegenden Zonen gering zu halten. Daher wurde in solchen Fällen mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 10 kV gearbeitet. Vor dem Einbau wurden die Proben entmagnetisiert, anschließend wurden deren Bruchflächen durch Sekundärelektronenaufnahmen abgebildet.

Detaillierte Gefügeuntersuchungen sowie mikroanalytische Untersuchungen wurden an einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) der Fa. Philips (Typ CM 30 ST) mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt. Ausgestanzte Blechrenden mit 3 mm Durchmesser wurden auf eine Stärke von 200 μm geschliffen und anschließend (in Methanol, Äthylenglykol und Perchlorsäure im Verhältnis 7:2:1) bis zur Perforation elektropoliert [108]. In der Umgebung des ausgedünnten Lochrandes waren die TEM-Proben bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV bis zu einer Dicke von 150 nm durchstrahlbar. Unter einem Verkippungswinkel der Probe zum Primärstrahl von maximal 15° wurden überwiegend Hellfeldaufnahmen angefertigt. Zur Phasenanalyse wurden im TEM Elektronenbeugungsbilder aufgenommen und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) [109] durchgeführt. Das hierbei verwendete EDX-Gerät der Fa. Noran war mit einem hochreinen Germanium-Detektor ausgerüstet, die Auswertung erfolgte mittels Voyager-Software. Um leichtere Elemente wie z. B. Sauerstoff mit hoher Empfindlichkeit nachweisen zu können, wurden Untersuchungen mittels Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) vorgenommen [110, 111].

Als oberflächenanalytische Verfahren wurden die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) [112, 113] sowie die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) [111] eingesetzt. Dazu stand ein Auger-Scanningspektrometer PHI 600 der Fa. Perkin-Elmer mit LaB_6 -Kathode und einer maximalen lateralen Auflösung von 20 nm zur Verfügung. Für Punktanalysen wurden an der Oberfläche aufliegende Adsorptionsschichten entfernt. Bildaufnahmen wurden mittels Sekundärelektronen angefertigt. Bei einer Anregungsspannung von 10 kV und einem Strahlstrom von 50 nA ergaben sich typische Strahldurchmesser zwischen 100 und 200 nm. Zur Aufnahme von Tiefenprofilen wurde für ein günstiges Signal/Rauschverhältnis mit einer Spannung von 10 kV und einem Strahlstrom von 500 nA gearbeitet, wobei der Strahldurchmesser ca. 1 μm erreichte. Der Tiefenabtrag erfolgte durch Argon-Ionen mit einem Duoplasmatron, die angegebenen Abtragsraten (in nm/min) beziehen sich auf normierte Abtragsraten an SiO_2 . Bei der Untersuchung kleiner Partikel auf Bruchflächen war eine Verfälschung der Meßergebnisse durch Matrixanregung zu erwarten, so daß die Teilchenzusammensetzung nicht exakt bestimmt werden konnte. In solchen Fällen wurden die qualitativen Aussagen der AES-Analyse durch analytische TEM-Untersuchungen quantifiziert. Wellenlängendispersive ESMA-Untersuchungen wurden mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde mit Wolfram-Kathode der Fa. Cameca (Typ Camebax) durchgeführt. Die

Analyse von Ni erfolgte mit einem LiF-Kristall, der Nachweis von Ti an einem PET-Kristall (Penta-R-Hydrit), Sauerstoff wurde mit einem Bleistearatkristall nachgewiesen. Für Ti, Ni und O wurde jeweils die K_{α} -Linie zur Quantifizierung herangezogen. Die Eichung erfolgte für Ti und Ni jeweils an den reinen Metallen, für Sauerstoff an einem YAG-Kristall (Yttrium-Aluminium-Granat).

3.2.2 Bestimmung der Umwandlungsverläufe und -temperaturen

Zur kalorimetrischen Bestimmung des Umwandlungsverhaltens während der Phasenumwandlung Austenit \leftrightarrow Martensit wurden DSC-Messungen (differential scanning calorimetry [114]) an NiTi-Proben durchgeführt. Dazu wurde ein dynamisches Differenz-Wärmestromkalorimeter der Fa. Rheometric Scientific (Typ PL-DSC) am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Forschungszentrums Karlsruhe verwendet.

Da eine Bestimmung der Umwandlungsenthalpien nicht beabsichtigt war, wurden die Messungen im sogenannten DTA-Betrieb (ohne Normierung der Wärmeströme auf die spezifische Wärme c_p) durchgeführt. Nach Kalibrierung der Basislinie (Driftkorrektur der Meßstrecke) und einer 3-Punkt-Temperaturkalibrierung am Schmelzpunkt von Wasser (273,2 K), Indium (429,8 K) und Blei (600,7 K) wurde die Anlage unter Argon-Bespülung der Proben betrieben. Im gesamten Umwandlungsbereich der Legierungen wurden auf diese Weise zwischen -100°C und $+200^{\circ}\text{C}$ kontinuierliche Heiz- und Kühlzyklen mit einer konstanten Aufheiz- und Abkühlrate von 10 K/min durchfahren. Gemessen wurde der an die Probe abgegebene Wärmestrom, dieser wurde über der Temperatur aufgetragen, Bild 3.1. Die Messungen wurden sowohl an der selben Probe, als auch an gleichen Gefügeständen zur Überprüfung der Wiederholbarkeit mindestens jeweils zweimal vorgenommen.

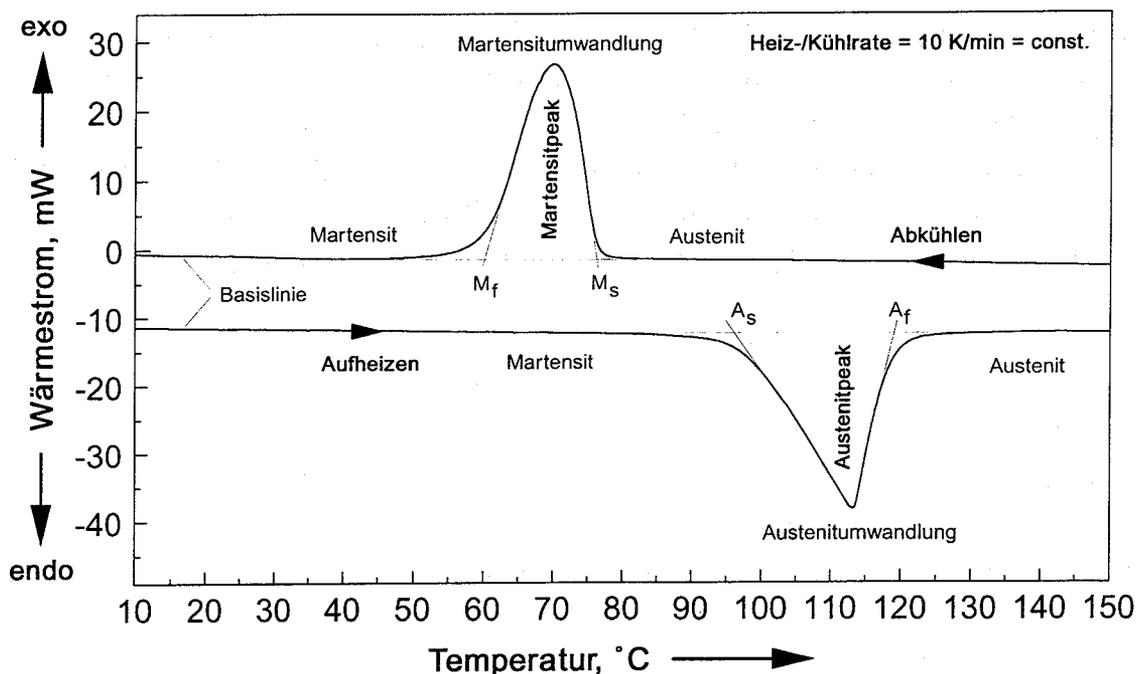


Bild 3.1: Schematische DSC-Kurve bei der Phasenumwandlung Martensit \leftrightarrow Austenit

Zur Festlegung der Umwandlungstemperaturen aus den DSC-Kurven wurde im Tangentenverfahren die extrapolierte Anfangs- bzw. Endtemperatur der Umwandlungspeaks bestimmt ("extrapolierte Onset-Temperatur"). Aufgrund der zum Teil ungewöhnlich breiten Umwandlungsintervalle und der deshalb sehr langsam auf die Basislinie abfallenden Wärmeströme war eine reproduzierbare Tangentenkonstruktion nicht immer möglich. In solchen Fällen wurde die Umwandlungstemperatur graphisch aus dem ersten erkennbaren Abweichen des Meßsignals von der verlängerten Basislinie ermittelt (Temperatur des Peakbeginns bzw. Peakendes).

Die DSC-Proben (Blechrenden mit einem Durchmesser von 4,5 mm) wurden mit einem Nd:YAG-Laser aus den vorliegenden NiTi-Blechen herausgeschnitten (siehe Kapitel 3.2.4), so daß sich bei 500 µm starkem Material eine typische Probeneinwaage von 50 mg, bei 170 µm-Folien von 20 mg ergab. Um die thermische Einwirkung des Laserschneidprozesses auf die Umwandlungseigenschaften der NiTi-Legierungen zu prüfen, wurden DSC-Messungen an Proben durchgeführt, deren Masse durch Laserschnitte auf weniger als die Hälfte der massiven Proben reduziert wurde, Bild 3.2, links. Da das Umwandlungsverhalten der NiTi-Legierungen durch thermische Einwirkung stark beeinträchtigt werden kann, sollte ein signifikanter Einfluß des Laserprozesses deutlich am Umwandlungsverlauf erkennbar sein. Sowohl die lasergeschnittene, als auch die massive Probe zeigten jedoch einen fast deckungsgleichen Umwandlungsverlauf. Das Laserschneiden erwies sich somit als geeignetes Verfahren zur Präparation kleiner Proben aus Formgedächtnislegierungen.

Das Umwandlungsverhalten realer Schweißverbindungen ist aufgrund der komplexen Gefügezusammensetzung (Grundgefüge, Wärmeeinflußzone und Schmelzzone) schwer zu erfassen und war einer direkten Untersuchung nicht zugänglich. Anhand von Messungen am thermisch unbeeinflussten Grundgefüge und am Schweißgefüge war es jedoch möglich, die maximale Veränderung des Umwandlungsverhaltens im Fügeprozeß einzugrenzen. Dazu wurden NiTi-Bleche unter Schweißbedingungen vollständig umgeschmolzen und DSC-Proben herausgearbeitet, Bild 3.2, rechts. Zusätzlich wurden auch aus dem Grundmaterial Proben mit gleichen Abmessungen hergestellt, so daß die maximale Änderung des Umwandlungsverhaltens im Fügeprozeß quantitativ erfaßt werden konnte.

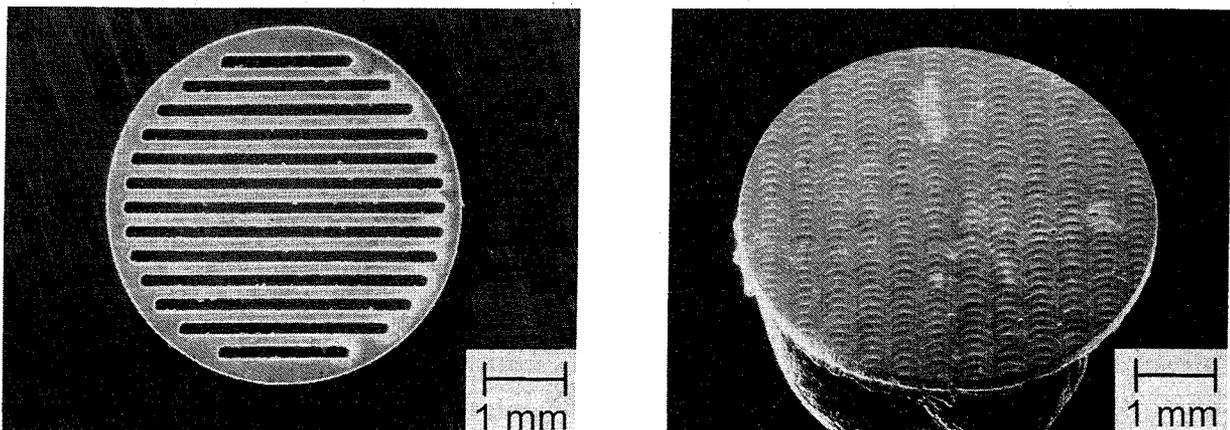


Bild 3.2: Lasergeschnittene DSC-Probe (links) und vollständig umgeschmolzene DSC-Probe (rechts)

3.2.3 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und der Formgedächtniseigenschaften

Härtemessungen zur Beschreibung der Fügezone wurden mit einem Vickershärte-Prüfgerät (Fa. Shimadzu, Typ HMV 2000) an lasergeschweißten Blechen bei Raumtemperatur vorgenommen. Die geringe Breite der Schweißnähte (ca. 0,7 mm bei 500 µm-Blechen bzw. 0,3 mm bei 170 µm-Folien) erforderte entsprechend kleine Eindrücke des Prüfkörpers, um Härteprofile mit hinreichend vielen Meßpunkten vom Grundmaterial über die Wärmeinflußzone in das Schweißgut hinein zu erhalten. Daher wurde unter einer Last von 981 mN die Vickershärte HV_{0,1} mit einer Lastaufbringungs- und Lasteinwirkzeit von jeweils 15 Sekunden bestimmt. Die Probenpräparation erfolgte durch Einbetten der Bleche in Epoxidharz analog zur Präparation metallographischer Schliffe (siehe Kapitel 3.2.1).

Bei der optischen Vermessung der Eindruckdiagonalen der Diamantpyramide (mit typischen Längen von 25...30 µm) unter einem Okular mit 500-facher Vergrößerung wurde eine Wiederholgenauigkeit der Einzelmessungen von ± 10 HV_{0,1} erreicht. Für Angaben einzelner Härtewerte wurde der arithmetische Mittelwert aus 10 Einzelmessungen berechnet. Obwohl die Härteverläufe über die Fügezone aus über 50 voneinander unabhängigen Einzelmessungen (mit 10 Härteeindrücken in der Schmelzzone) bestanden, wurden die Messungen an den selben Blechzuständen mindestens zweimal durchgeführt. Da die Hysterese der mechanischen Eigenschaften von Formgedächtnislegierungen auch bei temperaturabhängigen Härtemessungen festgestellt wurde [115], mußte eine möglicherweise bestehende Härtehysterese überprüft werden. Dazu wurden die eingebetteten Bleche vor der Messung mit einem handelsüblichem Kältespray auf ca. -40°C abgekühlt und nach erneuter Erwärmung auf Raumtemperatur geprüft.

Die Festigkeitskennwerte und die Formgedächtniseigenschaften massiver und lasergeschweißter NiTi-Proben wurden im Zugversuch unter Verwendung einer kombinierten Heiz- und Kühlkammer ermittelt. Basierend auf einer elektromechanischen Universalprüfmaschine (Fa. Instron, Typ 1362) wurde dazu die in Bild 3.3 dargestellte Prüfeinrichtung aufgebaut. In der Temperaturkammer (Instron 3119-005) wurde Umgebungsluft über eine Heizspirale erwärmt, durch verdampfenden, in flüssiger Form zugeführten Stickstoff (LN₂) gegengekühlt und mit einem Gebläse in den Probenraum gefördert. Zur Beschaltung der Heiz- und Kühlzyklen wurde über ein im Luftstrom hängendes Thermoelement die erreichte Lufttemperatur gemessen und deren Abweichung vom gewünschten Sollwert durch eine PI-Regelung (PID-Regler Eurotherm 808) zu den entsprechenden Steuersignalen verarbeitet. Während der Versuche erfolgte eine laufende Temperaturmessung über ein Pt 100-Widerstandsthermometer mit einer Auflösung von 0,1 K. Dieses war in Anströmrichtung des Luftstroms unmittelbar vor der Probe befestigt. Mit diesem Aufbau wurden Zugversuche im gesamten Umwandlungsbereich der Legierungen (-80°C...+200°C) mit einer stationären Regelabweichung von $\pm 0,5$ K um die Solltemperatur vorgenommen.

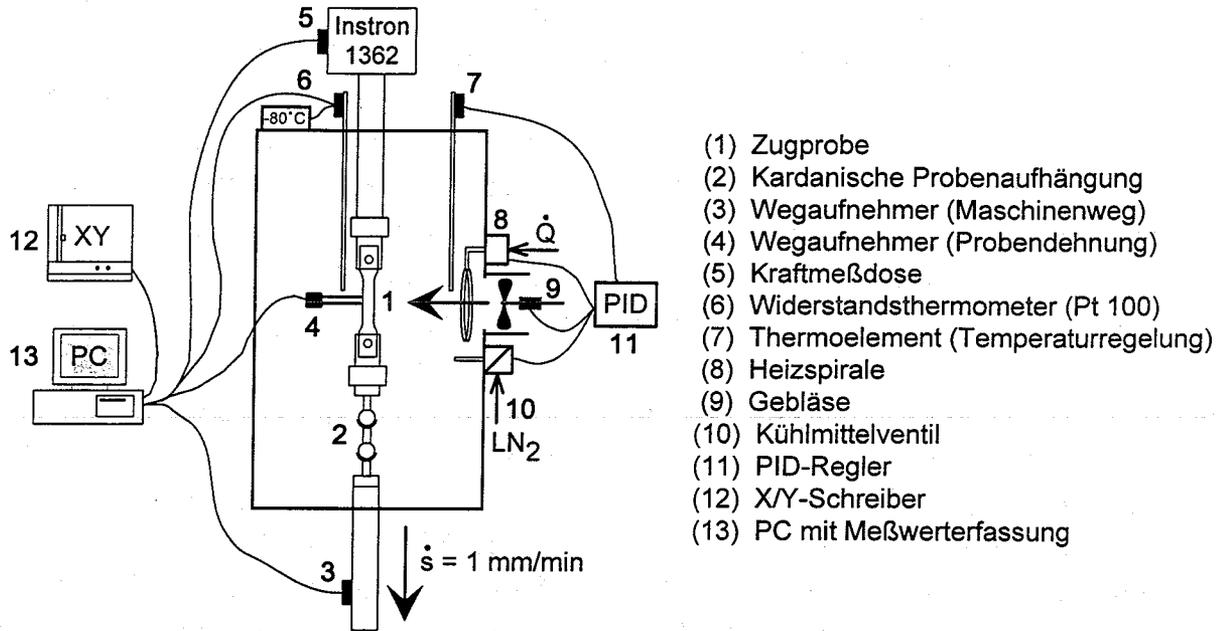


Bild 3.3: Schematische Darstellung der Zugprüfeinrichtung

Beim Aufheizen und Abkühlen wurden im angegebenen Temperaturintervall mit einer Rampenregelung konstante Heiz- und Kühlraten von bis zu 15 K/min erreicht. Die homogene Verteilung des Temperaturfeldes wurde mit an der Probe und an den Einspannadaptoren befestigten NiCr/Ni-Thermoelementen überprüft. Dabei erwies sich eine Heiz- und Kühlrate von 10 K/min als sinnvoll, die bei sämtlichen Versuchen eingehalten wurde. Beim Aufheizen und Abkühlen mit 10 K/min von verschiedenen Start- auf verschiedene Endtemperaturen wurden mit dieser Methode auch die Zeiten zum Erreichen der Solltemperatur an der Probe und an der Einspannstelle ermittelt. So waren beispielsweise an 500 μm starken Zugproben mit einer anfänglichen Temperatur von 20°C beim Abkühlen auf -80°C bzw. beim Aufheizen auf 200°C Homogenisierungszeiten von 20 Minuten einzuhalten. Durch die mit Dehnungsmeßstreifen (DMS) bestückte Kraftmeßdose (sogenannte "steife" Meßdose mit geringer Dehnung im Nennlastbereich) konnten Kräfte von maximal 5 kN mit einer Auflösung von 1 N gemessen werden. Mit einem für den angegebenen Temperaturbereich ausgelegten Ansetz-Wegaufnehmer (Instron 2620-601, ebenfalls DMS-bestückt) wurden Feindehnungsmessungen in einer Meßlänge von $l_0 = 12,5 \text{ mm}$ vorgenommen. Bei einem Meßbereich von $\pm 5 \text{ mm}$ entsprach die Wegauflösung an der Probe von 1 μm einer Auflösung der Probendehnung von besser als 0,01 %. Um ein Abrutschen des an der schmalen Probenkante angesetzten Wegaufnehmers während der Versuche zu verhindern, wurde dieser in einer Schiene seitlich geführt. Der Wegaufnehmer konnte aufgrund der geringen Eigensteifigkeit des Folienmaterials an 170 μm starken Proben nicht mehr befestigt werden. Hier wurde der mit einer Auflösung von 5 μm induktiv gemessene Maschinenweg aufgezeichnet. Wegen der im Vergleich zur geringen Querschnittsfläche der Proben hohen Steifigkeit des Zuggestänges konnte der Meßfehler toleriert werden. Bei der Darstellung in σ/ϵ -Diagrammen wurde eine aus dem Maschinenweg und der Probenlänge berechnete "normierte Dehnung" ϵ_n angegeben.

Die Geometrie der verwendeten Flachzugproben ist in Bild 3.4 dargestellt. Bei laser-geschweißten Blechen lag die Schweißnaht senkrecht zur Zugachse in der Mitte der Meßlänge. Um einen homogenen Spannungszustand über den Prüfquerschnitt zu gewährleisten, wurde die Probenform von Zircaloy-4-Proben (also einem Material mit vergleichbar hoher Zugfestigkeit und Bruchdehnung wie NiTi) abgeleitet, deren Geometrie mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) berechnet wurde [116]. Bei der Prüfung 170 µm starker Proben war aufgrund der geringen Kornanzahl im Prüfquerschnitt mit Dimensionseffekten zu rechnen. Im Gegensatz dazu konnten an den massiven 500 µm-Proben geometrie-unabhängige Materialkennwerte ermittelt werden. Aufgrund der scharfkantigen Probenberandung der Flachzugproben war besonders bei den dünnen Querschnitten (170 µm) von einem vorzeitigen Versagen durch Kerbwirkung auszugehen. Es sollte erwähnt werden, daß bei der Prüfung geschweißter Proben aufgrund der Gefügezusammensetzung (Schmelzzone, Wärmeeinflußzone, Grundmaterial) und des Nachrückfalls in der Schweißnahtmitte mit Spannungsüberhöhungen zu rechnen war. Prinzipbedingt waren so an den in der Meßlänge inhomogen zusammengesetzten Prüfkörpern keine geometrieunabhängigen Materialkennwerte zu ermitteln, so daß hier von einer technologischen Prüfung gesprochen werden muß.

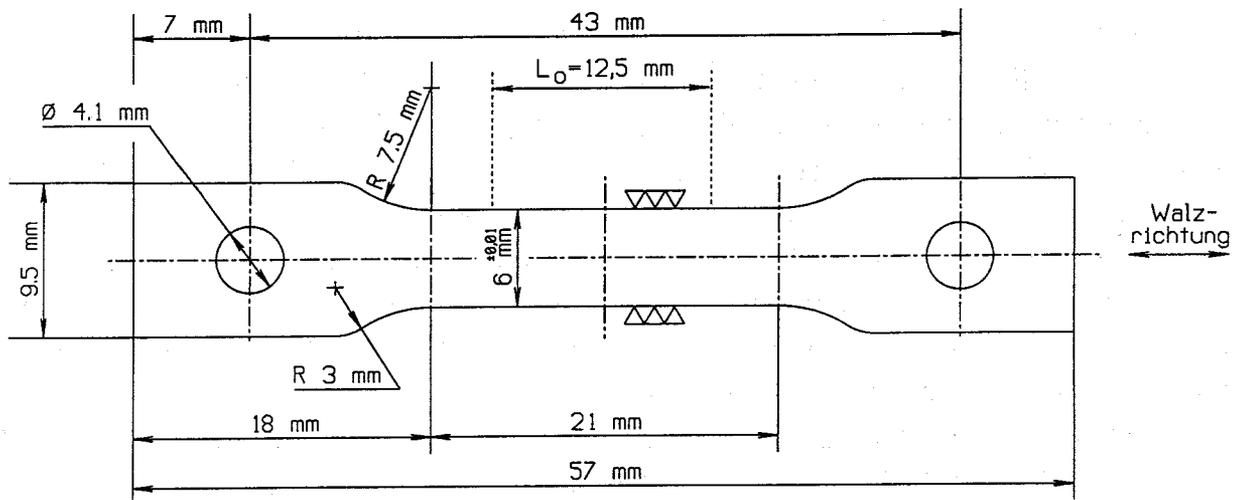


Bild 3.4: Geometrie der Flachzugproben (Materialstärken: 500 µm und 170 µm)

Die Zugproben wurden aus dem Ausgangsmaterial bzw. aus den geschweißten Blechen mit dem Laser herausgeschnitten, so daß (wie in Kapitel 3.2.2 dargelegt) eine Veränderung der Formgedächtniseigenschaften bei der Probenherstellung ausgeschlossen werden konnte. Die Rauheit der laser-geschnittenen Probenkanten wurde mit einem Tastschnittgerät der Fa. Hommel (Typ T 4000) bestimmt, wobei der arithmetische Mittenrauhwert laser-geschnittener Zugproben mit $R_a = 2,0 \mu\text{m}$ dem Wert funkenerosiv hergestellter Proben entsprach. Vor dem Probeneinbau wurde der scharfkantige Schneidgrat und die Reustraheit an der Probenkante zusätzlich mit SiC-Schleifpapier (Körnung 400) beseitigt. Um eine parallele Ausrichtung zur Zugachse zu erreichen, wurden die Proben in einer Einspannvorrichtung mit Aufnahmeadaptern verschraubt und anschließend im Gestänge befestigt.

Die Zugkräfte wurden dabei an der Einspannstelle durch Flächenpressung, sowie über eine Lochleibung (Paßstift mit 4 mm Durchmesser) in den Prüfquerschnitt eingeleitet. Um Querkräfte bei der einachsigen Belastung der Proben zu vermeiden, wurden diese mit einer doppelkardanischen Aufhängung im Zugstrang befestigt, so daß auch räumliche Fluchtungsfehler ausgeglichen werden konnten. Vor Versuchsbeginn wurde bei 500 µm-Proben eine Vorlast von 30 N, bei 170 µm-Proben eine Vorlast von 10 N aufgeprägt.

Die Aufzeichnung der Kraft/Weg- bzw. Spannungs/Dehnungs-Diagramme erfolgte durch einen X/Y-Schreiber, sowie gleichzeitig digital über eine Meßwerterfassungskarte auf einem Personal Computer. Da die Kraftmeßdose in einem empfindlichen Meßbereich betrieben wurde, war das Nutzsignal von Rauschen überlagert. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wurden die Daten zunächst relativ hochfrequent aufgezeichnet und nachträglich durch ein Softwareprogramm von Störsignalen bereinigt. Die Spannungssignale von Kraftmeßdose, Ansetz-Wegaufnehmer, Maschinenweg der Zugspindel und Widerstandsthermometer wurden dabei mit einer Meßfrequenz von 100 Hz erfaßt. Danach wurden die Störsignale durch die Berechnung des (gegenüber Ausreißern unempfindlichen) Medians beseitigt. Da ein Medianwert aus jeweils 50 von mit 100 Hz aufgezeichneten Datenwerten berechnet wurde, kam alle 0,5 Sekunden ein Kraft/Weg-Datenpaar sowie die an der Probe gemessene Lufttemperatur zur Auswertung. Um aus den Meßkurven statistisch gesicherte Materialkennwerte durch Berechnung arithmetischer Mittelwerte und der Standardabweichung angeben zu können, wurden die Zugversuche fünfmal, bei geschweißten Proben zehnmal durchgeführt. Die σ/ϵ -Verläufe beim freien bzw. unterdrückten Formgedächtnis und bei der pseudoelastischen Umwandlung wurden bei der jeweiligen Prüftemperatur aus mindestens dreimaliger Messung bestimmt. Da die Beurteilung des Formgedächtniseffektes und der pseudoelastischen Rückverformung ein wichtiges Kriterium beim Vergleich massiver und lasergeschweißter Proben war, wurde die irreversible Dehnung ϵ_{irrev} aus mindestens fünfmaliger Messung bestimmt.

Zur Ermittlung von Festigkeitskenngrößen wurden die Proben im Zugversuch mit konstanter Abzugsgeschwindigkeit der Zugspindel bis zum Bruch belastet. Die Zugprüfung mit einer konstanten Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min wurde auch zur Ermittlung der Formgedächtniseigenschaften eingesetzt. Kraft- oder dehnungskontrollierte Versuche waren dagegen wegen Regelungsproblemen, verursacht z. B. durch das treppenartige Spannungs-Dehnungsverhalten pseudoelastischer Proben, nicht möglich. Die wahre Probendehnung konnte an 500 µm-Blechen durch den Ansetzwegaufnehmer mit hoher Auflösung ermittelt werden. Für Zugproben aus 170 µm-Folienmaterial wurde eine "normierte Dehnung" ϵ_n aus dem Maschinenweg und der Probenlänge berechnet. Die Ermittlung der Formgedächtniseigenschaften erfordert hochauflösende Dehnungsmessungen, so daß genaue Werte lediglich an 500 µm-Proben zu messen waren. Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen σ/ϵ -Kurven, die sich auf den Formgedächtniseffekt und das pseudoelastische Verhalten beziehen, wurden daher an 500 µm-Proben ermittelt.

Die Charakterisierung des Formgedächtnisverhaltens massiver und lasergeschweißter Proben erfolgte zunächst durch Belastung bis zur gewünschten Totaldehnung (1) und anschließende Entlastung (2) im martensitischen Zustand bei 20°C, Bild 3.5, links. Die dabei zurückbleibende Dehnung ist bei Formgedächtnislegierungen thermisch reversibel und wurde daher im freien Formgedächtnis durch Aufheizen der lastfreien Proben in den austenitischen Zustand ($T > A_f$) bis auf einen irreversiblen Dehnungsanteil ϵ_{irrev} rückgängig gemacht (3). Zur vereinfachten Darstellung in den Meßkurven wurde die Rückverformung nicht in der ϵ/T -Ebene, sondern als Linie im σ/ϵ -Diagramm (4) dargestellt.

Wurden die Proben dagegen im unterdrückten Formgedächtnis (Bild 3.5, rechts) während der Phasenumwandlung Martensit \rightarrow Austenit (3) bei einem bestimmten Dehnungswert festgehalten, so baute sich eine Spannung (4) entsprechend der Festigkeit des Austenitgefüges auf. Da sich der Phasenübergang aufgrund seiner athermischen Natur spontan (mit Schallgeschwindigkeit) vollzieht, war der Spannungsaufbau im erforderlichen dehnungskontrollierten Versuch nicht direkt bestimmbar. Daher wurde das im unterdrückten Formgedächtnis über einen weiten Dehnungsbereich erreichbare Spannungspotential durch die Ermittlung der Austenitkurve (5) nach dem Aufheizen auf $T > M_d$ beschrieben.

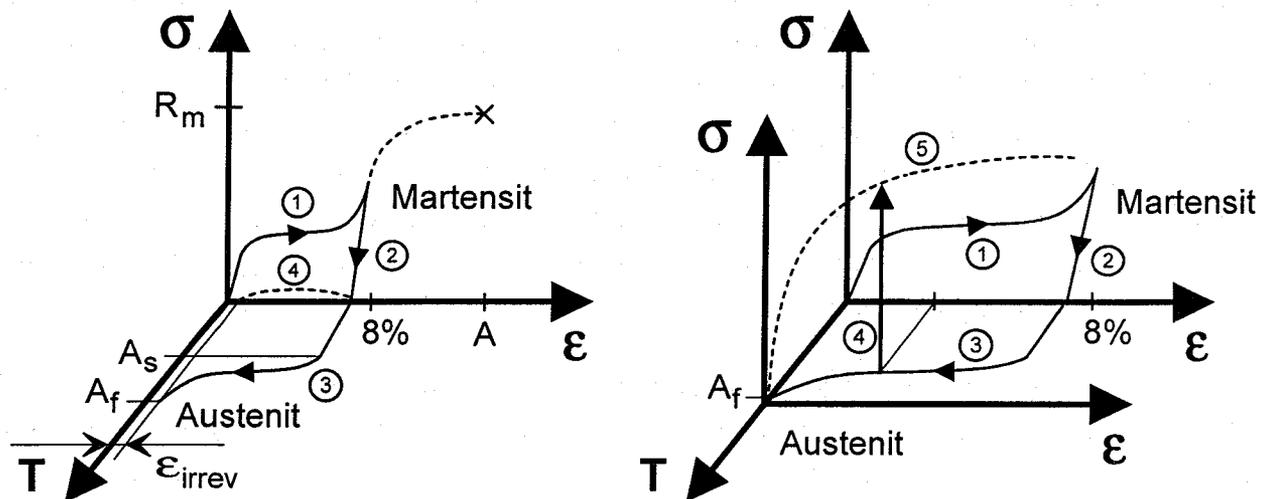


Bild 3.5: Versuchsführung zur Ermittlung des Formgedächtnisverhaltens (schematisch)
links: freies Formgedächtnis, rechts: unterdrücktes Formgedächtnis

Die Pseudoelastizität beruht auf der spannungsinduzierten Martensitumwandlung der austenitischen Phase. Das pseudoelastische Verhalten der Proben wurde durch Belastung des Austenitgefüges bei konstanter Prüftemperatur nachgewiesen, Bild 3.6. Durch die äußere Last wurde im austenitischen Material zunächst spannungsinduzierter Martensit (SIM) gebildet, so daß bei einer konstanten Plateauspannung große Dehnungswerte erreicht wurden (1). Nach Entlastung erfolgte dann unter einer Spannungshysterese $\Delta\sigma$ die Rückumwandlung in Austenit. Dabei war entsprechend der Rückbildung der martensitischen

Phase eine pseudoelastische Rückverformung (2) festzustellen. Diese führte im kraftfreien Probenzustand bis auf einen ebenfalls irreversiblen Dehnungsanteil ϵ_{irrev} zur vollständigen Rückverformung der Probe.

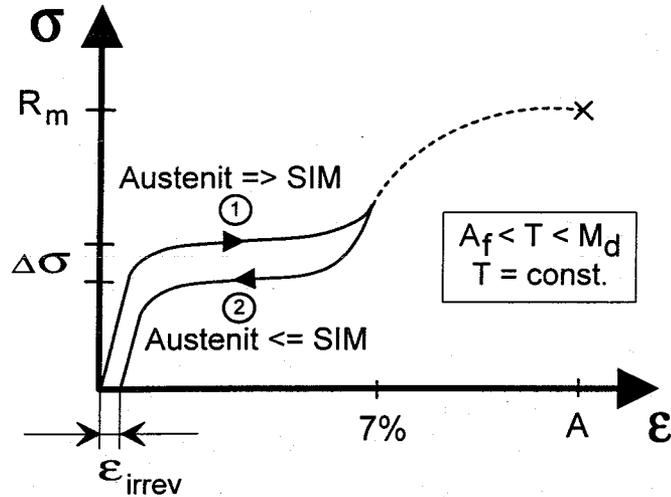


Bild 3.6: Versuchsführung zur Ermittlung des pseudoelastischen Verhaltens (schematisch)

3.2.4 Laserbearbeitung

Die Präparation von Zugproben und DSC-Proben durch Laserschneiden erfolgte ebenso wie das Schweißen der NiTi-Bleche und -Folien mit einem Nd:YAG-Festkörperlaser. Ein mit Neodym dotierter Einkristall (Yttrium-Aluminium-Granat, YAG) emittierte aufgrund gepulster Energiezufuhr Lichtpulse der Wellenlänge 1064 nm.

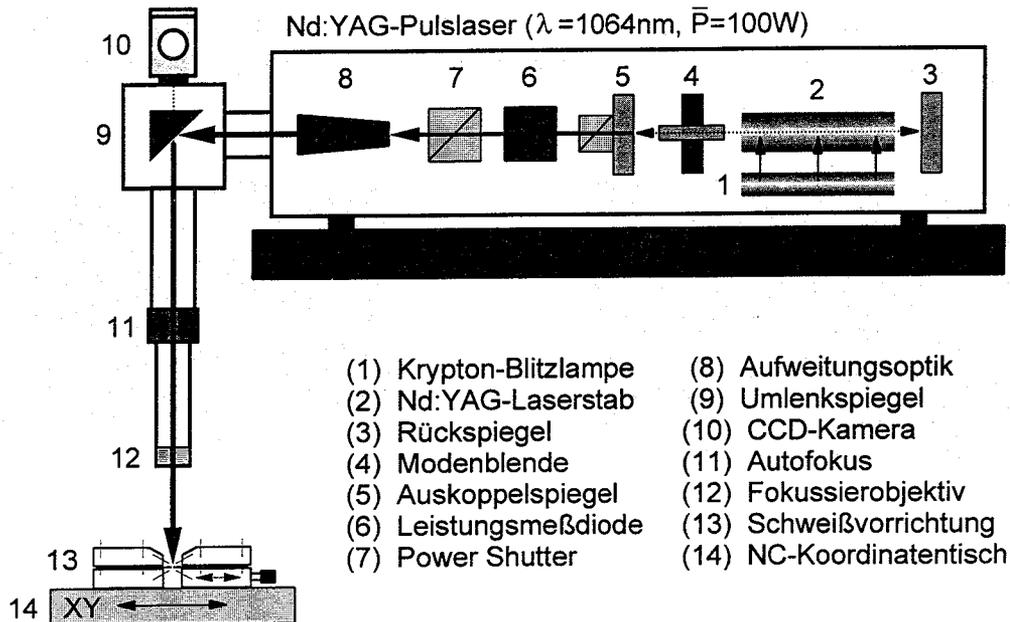


Bild 3.7: Schematische Darstellung des Lasersystems

Laserparameter:	Schweißen	Schneiden
Resonatorlänge	600 mm	800 mm
Modenblende	3 mm	3 mm
Strahlaufweitung	3 x	6 x
Brennweite	116 mm	77 mm
Pulslänge	3,5 ms	0,2 ms
Pulspause	70 ms	8 ms
Vorschub	180 mm/min	180 mm/min
Schutz-/Schneidgas	Argon	Argon (12 bar)

Tabelle 3.5: Laserparameter zum Schweißen und Schneiden von NiTi-Blechen

Der Aufbau des verwendeten Pulslasers (Fa. Basel Lasertech, Typ BLS 710) ist in Bild 3.7 schematisch wiedergegeben. In Tabelle 3.5 sind die typischen Laserparameter für das Schneiden und Schweißen 500 μm starker NiTi-Bleche aufgeführt.

Innerhalb des Resonators (symmetrisch zwischen Rück- und Auskoppelspiegel sitzender Laserstab) wird monochromatisches, kohärentes Licht der Wellenlänge 1064 nm durch optisches Pumpen des Laserstabes mit Krypton-Blitzlampen erzeugt. Am Rückspiegel wird die stehende Lichtwelle vollständig, am Auskoppelspiegel mit 35 % Transmission dagegen nur teilweise reflektiert, so daß eine Leistungsauskopplung (maximale Nennleistung: 100 W) möglich wird. Durch eine entsprechende Resonatoranordnung wurde die Intensitätsverteilung des Laserstrahls über den Strahlquerschnitt (Mode) dem Bearbeitungszweck angepaßt. Für Schweißanwendungen war dabei ein Rechteckprofil, für Schneidanwendungen ein niedrig indizierter Mode mit glockenartigem Intensitätsprofil einzustellen. Für das Laserschneiden wurde eine lange Resonatoranordnung (Abstand Rück-/Auskoppelspiegel: 800 mm) mit planarem Rückspiegel, für das Schweißen dagegen ein kurzer Abstand (600 mm) mit konkavem Rückspiegel ($f = 5 \text{ m}$) gewählt. Ein Teil des Primärstrahls mit 6 mm Durchmesser wurde durch eine zentrisch im Strahlengang angeordnete Modenblende (3 mm Durchmesser) ausgeblendet.

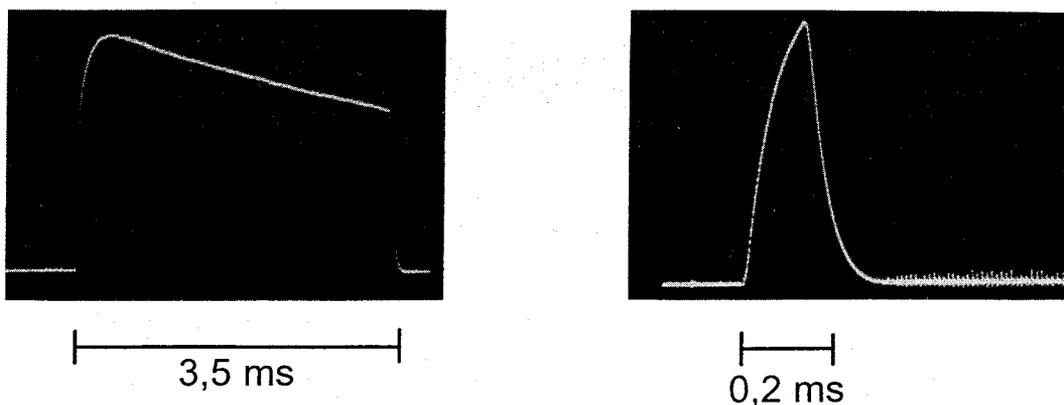


Bild 3.8: Pulsverlauf (Photodiodensignale) beim Schweißen (links) und Schneiden (rechts) 500 μm starker NiTi-Bleche

Zum Laserschweißen wurde der Strahl auf den dreifachen Durchmesser aufgeweitet und für eine hohe Schärfentiefe mit einer langbrennweitigen Sammellinse ($f = 116 \text{ mm}$) auf die Bearbeitungsstelle fokussiert. Mit relativ langen Laserpulsen (Pulsdauer: $3,5 \text{ ms}$, Bild 3.8, links) wurde zunächst das NiTi-Material (Absorptionswert bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$: $35 \% [117]$) durch Absorption der Laserstrahlung aufgeschmolzen. Bei weiterer Energiezufuhr zündete dann ein periodisch entstehendes und wieder zusammenbrechendes Plasma (Plasmaschweißen). Durch Bewegung des Laserstrahls über die Füge­kante entstand eine Schweißnaht durch Überlappung einzelner Schweißpunkte, dabei wurde an $500 \mu\text{m}$ -Blechen eine Schweißgeschwindigkeit von 180 mm/min erreicht.

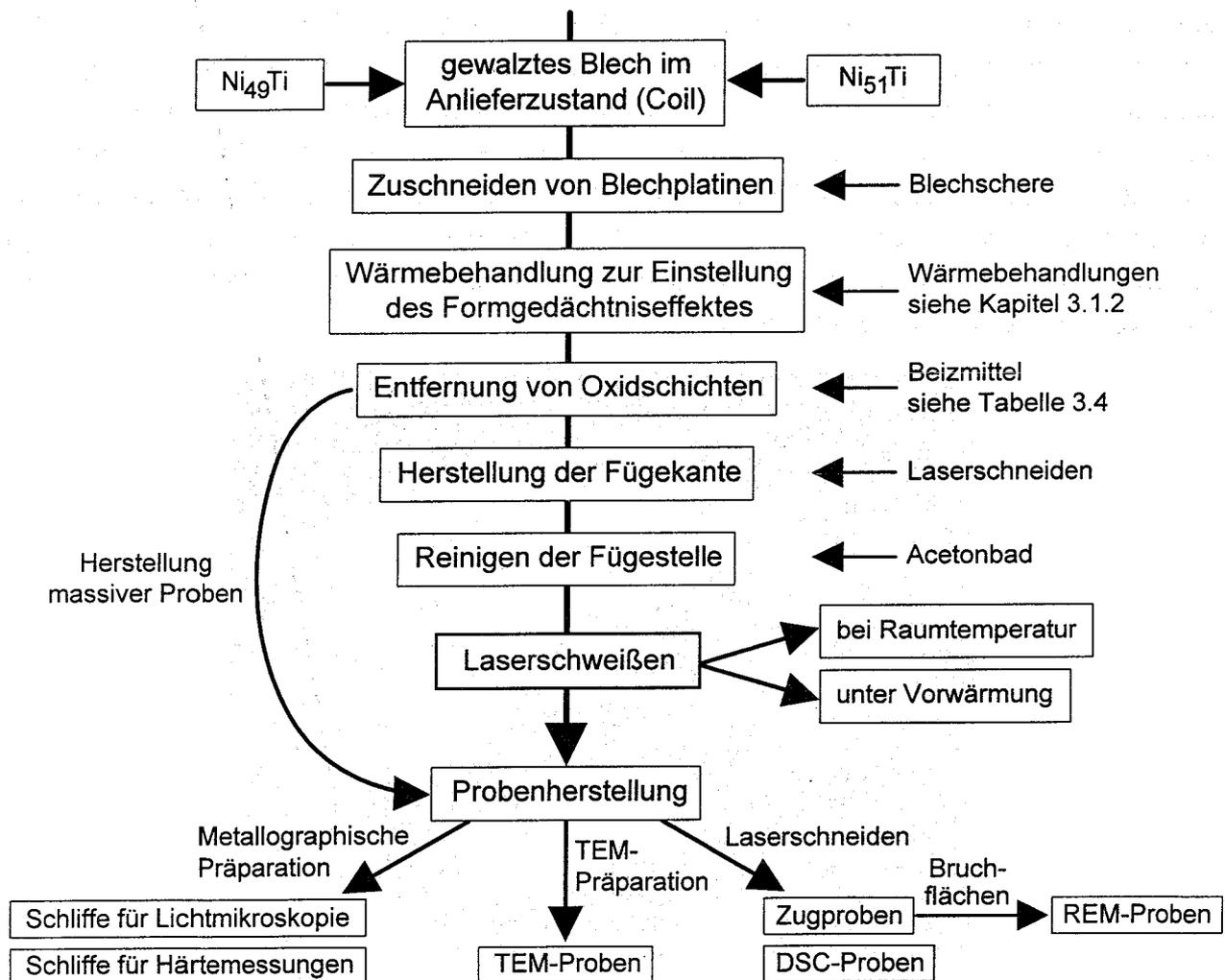


Bild 3.9: Verfahrensschritte zur Herstellung massiver und lasergeschweißter Proben

Zur Schweißnahtvorbereitung wurden die zu fügenden Bleche zunächst vom Coil mit einer Blechschere auf Platinenabmessungen von $75 \times 40 \text{ mm}^2$ geschnitten. Nach der je nach Legierung unterschiedlichen Wärmebehandlung zur Einstellung des Formgedächtniseffektes (Kapitel 3.1.2) wurden die Bleche zur Entfernung der Oxidschichten gebeizt (Beizmittel siehe Tabelle 3.4). Um schließlich gerade, rißfreie Füge­kanten zu erhalten, wurden die

Platinen durch Laserschneiden mittig durchtrennt und direkt vor dem Fügeprozeß mit Aceton entfettet. Die Verfahrensschritte zur Herstellung massiver und lasergeschweißter Proben sind in Bild 3.9 schematisch dargestellt.

Die hohe Sauerstoffaffinität von NiTi erforderte beim Schweißen eine dichte Schutzgasabschirmung der Fügezone, zu diesem Zweck wurde die in Bild 3.10 gezeigte Schweißvorrichtung konstruiert. Eine laminare Überströmung der Fugekanten mit Argon konnte durch Reduzierung des Schutzgasdruckes an Drosselventilen erreicht werden. Die exakte Ausrichtung der über Probenträger zugeführten Bleche war durch Zustellung mit einem Linearversteller möglich. Um eine Bearbeitung der bei Raumtemperatur martensitischen Formgedächtnislegierung Ni₄₉Ti im Austenitgebiet zu ermöglichen, war die aus Aluminium gefertigte Vorrichtung bis 200°C beheizbar. Dazu wurden Heizleiter sowohl in die beiden Probenträger, als auch in den Gaszuführkanal eingebaut, da eine Abkühlung der Fügezone durch überströmendes Schutzgas zu vermeiden war. Die Spannungsversorgung der drei Heizkreise erfolgte durch Stelltransformatoren, eine Temperaturüberwachung während der Bearbeitung wurde mit in der Nähe der Heizleiter befestigten NiCr/Ni-Thermoelementen vorgenommen. Beim Schweißen unter Vorwärmung wurde eine Austenitisierungstemperatur von 130°C (maximale Temperaturabweichung: ± 5 K) eingestellt, nach dem Fügen wurden die Bleche an Luft abgekühlt.

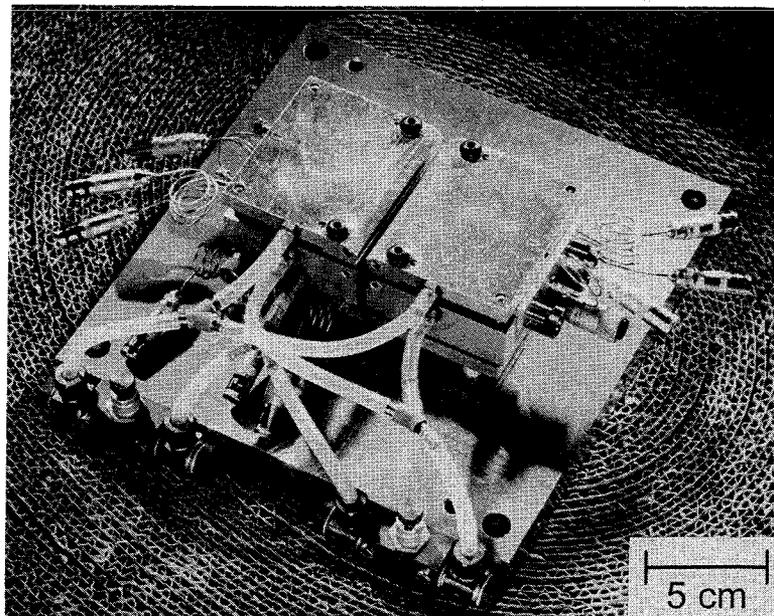


Bild 3.10: Beheizbare Schweißvorrichtung

Zum Laserschneiden wurde der Laserstrahl sechsfach aufgeweitet und zur Erzielung eines geringen Fokusbereichs mit einer kurzbrennweitigen Linse ($f = 77 \text{ mm}$) auf die Schneidzone gebündelt. Im Zusammenhang mit der gaußähnlichen Intensitätsverteilung des Strahls sorgten relativ kurze Laserpulse (Pulslänge: $200 \mu\text{s}$, siehe Bild 3.8, rechts) für die Entstehung eines Plasmas (Plasmaschneidprozeß). Dieses wurde durch Bewegung des X/Y-Tisches durch das Material gezogen, wobei die Schmelze mittels einer Düse durch Argon-Hochdruckgas aus der Schnittfuge ausgetrieben wurde. Die Bleche wurden dazu in eine

Schneidschablone eben eingespannt und unter dem fest stehenden Strahl durch einen NC-gesteuerten Koordinatentisch mit Schnittgeschwindigkeiten von 180 mm/min bewegt. Die Generierung des NC-Steuerprogramms erfolgte mit in einem gekoppelten CAD/NC-Programmiersystem direkt aus den Geometriedaten der CAD-Zeichnung.

3.2.5 Wärmebehandlung lasergeschweißter Verbindungen

Um die Festigkeit lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Verbindungen zu verbessern, wurden Wärmebehandlungen bei 600°C, 700°C, 800°C und 900°C, sowie oberhalb der peritektischen Temperatur (984°C) bei 1010°C vorgenommen (siehe Phasendiagramm, Bild 2.3). Die Glühtemperaturen wurden im Ofen (Muffelofen Heraeus M110) mit direkt neben den Proben befestigten NiCr/Ni-Thermoelementen überwacht.

Da zunächst das Oxidationsverhalten des Materials zu untersuchen war, wurden Glühungen an Luft zwischen 600°C und 900°C mit einer Glühdauer von jeweils 4 Stunden und anschließendem Abschrecken im Wasserbad vorgenommen. Nachdem das Oxidationsverhalten bekannt war, wurden weitere Wärmebehandlungen unter Luftabschluß durchgeführt. Dazu wurden die Bleche in evakuierte Quarzglasröhrchen mit einem atmosphärischen Restdruck von 10⁻⁶ mbar eingeschweißt. Um nach verschiedenen Glühzeiten (1 Stunde, 24 Stunden, 200 Stunden) die erwünschten hohen Abschreckgeschwindigkeiten zu erzielen, wurden die Glasröhrchen nach Ofenentnahme im Wasserbad zerbrochen. Bei der Abkühlung war so die Bildung von Oberflächenoxiden nicht ganz zu vermeiden. Diese führte jedoch nur zu optisch transparenten, dünnen Oxidschichten.

4. Versuchsergebnisse

4.1 Gefüge

4.1.1 Ausgangsmaterialien

Im gewalzten Anlieferungszustand zeigte die Ni₄₉Ti-Legierung bei Raumtemperatur ein martensitisches Gefüge mit einer ehemaligen Austenitkorngröße von 15 bis 20 µm. An 500 µm starken Blechen war eine ausgeprägte Walztextur mit einer zeilenförmig in Walzrichtung ausgeschiedenen "weißen Phase" zu erkennen, Bild 4.1, links. Die feinen Martensitlatten wiesen von Korn zu Korn sowie innerhalb der Körner eine regellose Orientierung auf, ohne daß eine Vorzugsrichtung feststellbar war. An den Folien (170 µm Stärke) war am Ti-reichen Material eine noch deutlicher ausgebildete Deformationsstruktur zu erkennen, Bild 4.1, rechts. Gegenüber den Blechen lagen die in Walzrichtung orientierten Ausscheidungen der "weißen Phase" in erhöhter Dichte vor. Die stark deformierten Körner waren in einzelnen, von Ausscheidungszeilen besäumten Lagen angeordnet. Dagegen blieb die regellose Verteilung der Martensitlatten innerhalb der Körner und von Korn zu Korn erhalten. Zur Einstellung des Formgedächtniseffektes 25 min bei 400°C wärmebehandelte Proben (siehe Kapitel 3.1.2) wiesen bei lichtmikroskopischer Untersuchung im Vergleich zum Anlieferungszustand keine Gefügeveränderungen auf.

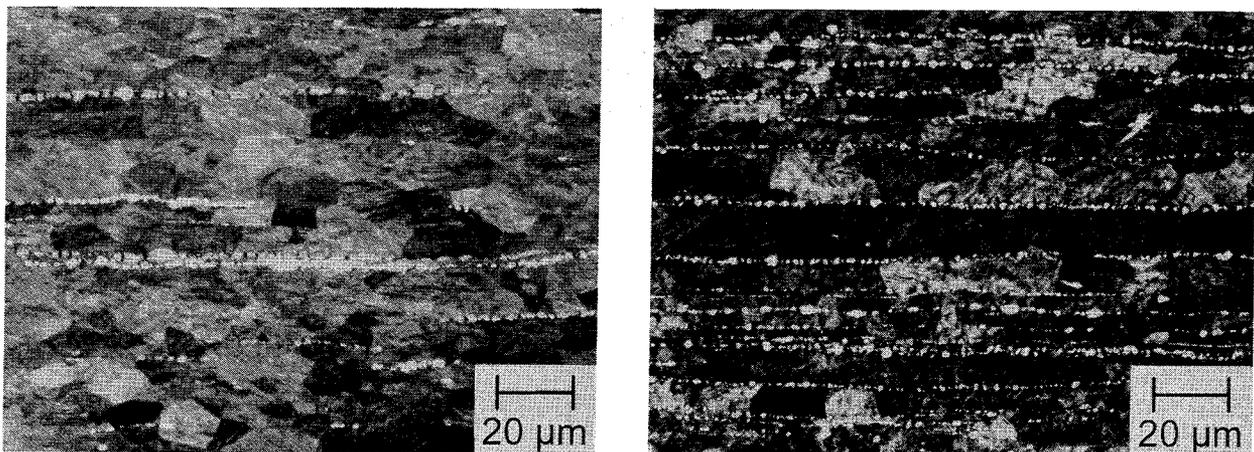


Bild 4.1: Gefüge von Ni₄₉Ti (Anlieferungszustand, Schliffe in Walzrichtung)
links: 500 µm-Blech, rechts: 170 µm-Folie

Untersuchungen mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) belegten, daß neben der Martensitphase noch Restaustenit vorhanden war. Die feinen Martensitlatten zeigten ungleichmäßige Breiten von maximal 150 nm und liefen nur selten durch ein ganzes Korn, Bild 4.2. Innerhalb der Körner waren lediglich vereinzelte Ausscheidungen der "weißen Phase" in geringer Dichte festzustellen. Die Ausscheidungen konnten im Bezug auf das Ni/Ti-Verhältnis und die Gitterstruktur durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) bzw. durch Elektronenbeugung als Ti₂Ni-Phase identifiziert werden. Aufgrund der Gitterparameter der kubisch flächenzentrierten Ausscheidungsteilchen war von einer Inkohärenz mit dem monoklinen NiTi-Gitter auszugehen [74]. Eine alternative Interpretation als ternäre

Phase $Ti_4Ni_2O_x$ war ebenso möglich, da sowohl die Ni/Ti-Stöchiometrie, als auch die kubischen Gitterparameter mit denen von Ti_2Ni identisch sind. Eine detaillierte Untersuchung mittels Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) ergab an den Ausscheidungen einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt gegenüber der NiTi-Matrix. Das Vorliegen einer ternären, durch Sauerstoff stabilisierten Phase $Ti_4Ni_2O_x$ war daher als wahrscheinlich anzusehen.

Bei $400^\circ C$ wärmebehandelte Proben zeigten im TEM gegenüber dem rein kaltverformten Material ein erholtes Gefüge, obwohl die Versetzungsanordnung nicht deutlich verändert war. Es gab jedoch Hinweise auf eine Veränderung der Martensitstruktur, wobei eine gegenseitige Verschiebung der Lattengrenzen stattfand. Da bei diesem Vorgang einzelne, energetisch günstigere Martensitvarianten auf Kosten anderer Varianten wachsen, können innere Spannungen abgebaut werden [24, 26, 118].

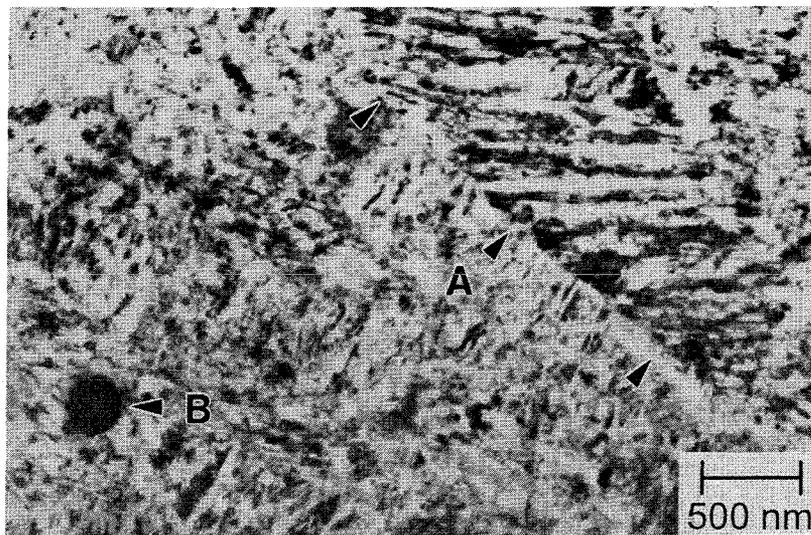


Bild 4.2: Martensitstruktur von $Ni_{49}Ti$ (Anlieferungszustand)
A: Korngrenze, B: Ti_2Ni -Ausscheidung

Die pseudoelastische $Ni_{51}Ti$ -Legierung wies im Anlieferungszustand ein primär austenitisches Gefüge auf, das jedoch deutlich von groben Latten durchzogen war. Die mittlere Korngröße betrug ca. $15 \mu m$, eine Walztextur war bei den $500 \mu m$ starken Blechen nur andeutungsweise zu erkennen, Bild 4.3, links. Vereinzelt lagen Ausscheidungen einer "weißen Phase" in geringer Flächendichte vor, eine zeilenförmige Anordnung war hier nur stellenweise zu beobachten. Das ausgehend von den $500 \mu m$ -Blechen auf eine Stärke von $170 \mu m$ heruntergewalzte Folienmaterial wies eine unveränderte Korngröße und Deformationsstruktur auf, Bild 4.3, rechts. Im Vergleich zu der feinen Martensitstruktur von $Ni_{49}Ti$ waren hier in beiden Materialstärken relativ grobe Lattenabmessungen festzustellen. Die groben Latten zeigten von Korn zu Korn unterschiedliche Orientierung, jedoch waren im Schlibbild einzelne Vorzugsrichtungen ausgeprägt. Innerhalb eines Kornes dominierten deutlich einzelne Vorzugsrichtungen. Zur Einstellung der pseudoelastischen Eigenschaften 10 min bei $550^\circ C$ geglühte Proben (siehe Kapitel 3.1.2) zeigten gegenüber dem Anlieferungszustand keine lichtmikroskopisch erkennbaren Gefügeveränderungen. Bei der metallographischen

Präparation der pseudoelastischen Legierung waren Kratzer im Gegensatz zu Schliffen der martensitischen Legierung nie ganz zu vermeiden.

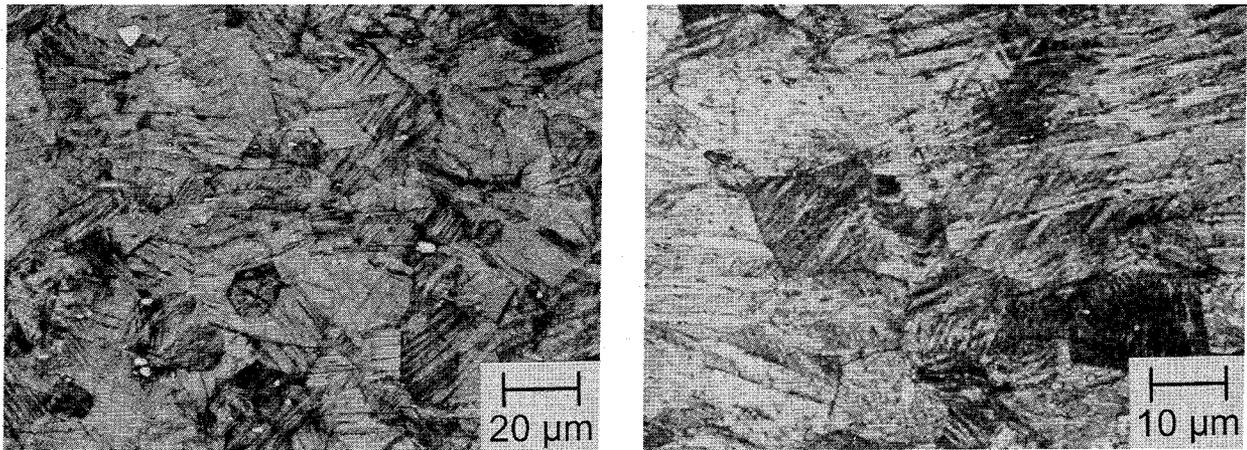


Bild 4.3: Gefüge von Ni₅₁Ti (Anlieferungszustand, Schliffe in Walzrichtung)
links: 500 µm-Blech, rechts: 170 µm-Folie

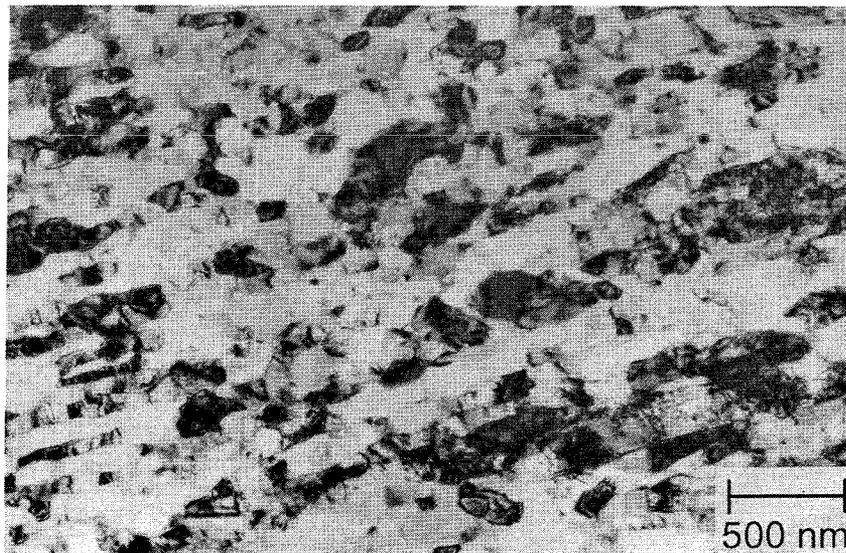


Bild 4.4: Austenitgefüge von Ni₅₁Ti mit zeilenförmig angeordneten Subkörnern

Bei TEM-Untersuchungen war an Ni₅₁Ti ein inhomogenes Austenitgefüge mit lattenartig aufgereihten Subkörnern festzustellen, **Bild 4.4**. Innerhalb der Lattenstruktur war weder die R-Phase, noch die Martensitphase nachzuweisen. Das Vorliegen der Austenitphase in den Körnern wurde durch Elektronenbeugungsbilder bestätigt. Vereinzelt anzutreffende Ausscheidungen der "weißen Phase" wurden durch Elektronenbeugung und energie-dispersive Röntgenanalyse (EDX) als Ti₂Ni-Phase identifiziert. Nach der Wärmebehandlung bei 550°C wurde in den gewalzten Blechen eine erholte Versetzungsanordnung beobachtet. Dabei waren die Versetzungen teilweise in durchgehenden, überlagerten Bändern angehäuft, daneben lagen versetzungsarme Bereiche vor, **Bild 4.5**. In diesen großflächigen, versetzungsarmen Bereichen fanden sich in bestimmte Richtungen orientierte Ausscheidungsteilchen. Die linsenförmigen Ausscheidungen mit typischen Durchmessern

von 50...150 nm und Dicken von 20...40 nm wurden durch Elektronenbeugung und EDX als Ni_4Ti_3 -Phase identifiziert. Aufgrund der Gitterparameter der Ausscheidungsphase [75] war von einer Kohärenz der Ni_4Ti_3 -Teilchen mit dem NiTi-Gitter auszugehen.

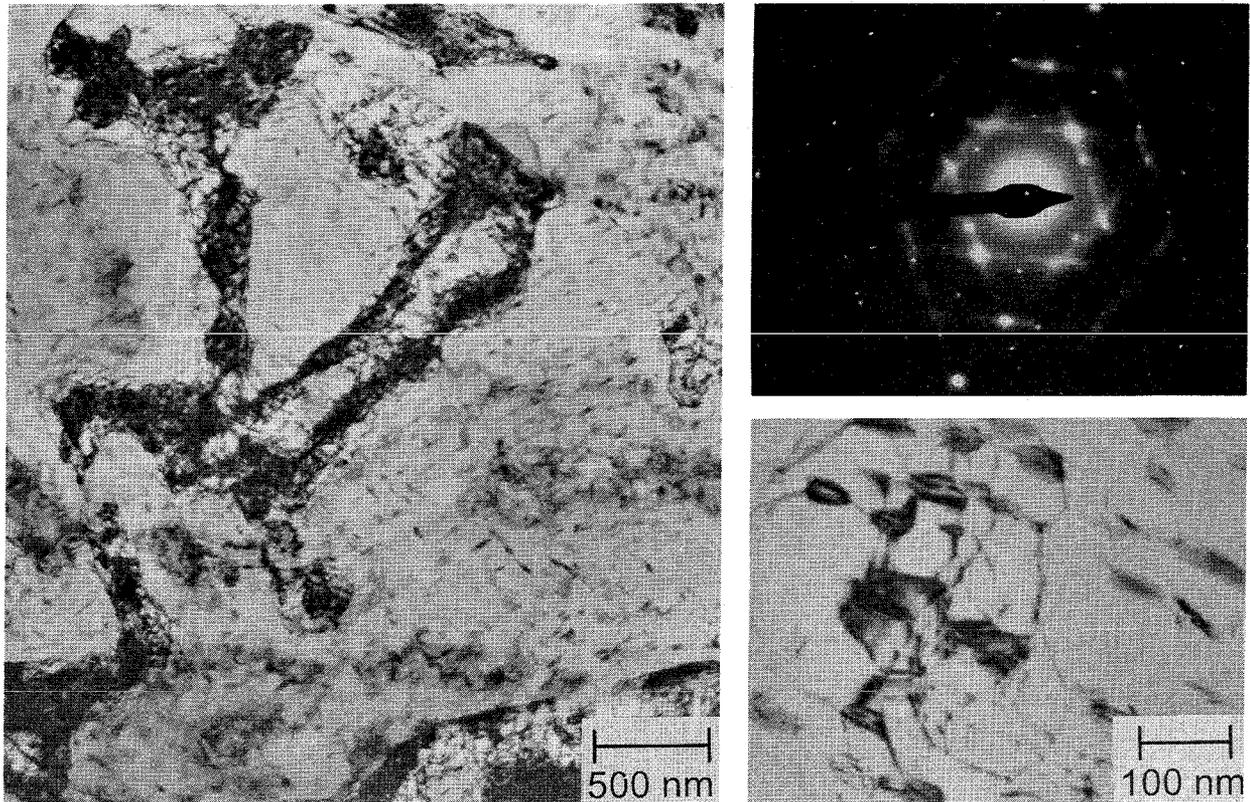


Bild 4.5: Versetzungsanordnung (links) und Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen (rechts unten) in Ni_{51}Ti nach fünfminütiger Wärmebehandlung bei 550°C (rechts oben: Elektronenbeugungsbild von Ni_4Ti_3)

Die Legierung Ni_{49}Ti wies im Anlieferungszustand eine metallisch glänzende Oberfläche auf. An Ni_{51}Ti wurde dagegen eine dunkle, optisch nicht transparente Oberflächenschicht beobachtet. Ungeätzte metallographische Schliffe zeigten an $500\ \mu\text{m}$ -Blechen der Ni_{51}Ti -Legierung eine Schichtstärke von $5\text{...}10\ \mu\text{m}$, die davon ausgehend auf $170\ \mu\text{m}$ heruntergewalzten Folien wiesen sogar eine $15\text{...}20\ \mu\text{m}$ starke Deckschicht auf, **Bild 4.6**.

Um den Schichtaufbau zu beschreiben, wurden an $500\ \mu\text{m}$ starken Blechen beider Legierungen AES-Tiefenprofile (Augerelektronen-Spektroskopie) aufgenommen [106, 107]. Die Ergebnisse sind schematisch in **Bild 4.7** für den Anlieferungszustand, sowie das bei 400°C (Ni_{49}Ti) bzw. 550°C (Ni_{51}Ti) wärmebehandelte Material dargestellt. Bei Ni_{49}Ti wurde im kaltgewalzten Anlieferungszustand eine ca. $25\ \text{nm}$ starke TiO_2 -Deckschicht und ein ca. $175\ \text{nm}$ starkes Ti-Ni-Oxid von der Oberfläche zur Matrix hin beobachtet. Durch die 400°C -Glühung an Luft wuchs die TiO_2 -Schicht deutlich auf eine Dicke von $200\ \text{nm}$ an, während das Ti-Ni-Oxid in unwesentlich veränderter Stärke vorlag. Im Vergleich dazu war bei Ni_{51}Ti schon im warmverformten Anlieferungszustand eine mit $2\ \mu\text{m}$ erheblich stärker ausgebildete TiO_2 -Schicht anzutreffen. Auf diese folgte ein $2\ \mu\text{m}$ starkes Ti-Ni-Oxid, sowie ein Ti-Ni-O-Übergangsoxid ($2\ \mu\text{m}$) zur Matrix hin. Die aus der Abtragsrate bei der AES-

Analyse ermittelte Schichtstärke stimmte dabei mit der im ungeätzten Schliff erkennbaren Schichtdicke (Bild 4.6, links) gut überein. Nach der 550°C-Glühung wurde an Ni₅₁Ti eine unveränderte Stärke der TiO₂-Schicht festgestellt, das Ti-Ni-Oxid und die Ti-Ni-O-Übergangsschicht zeigten mit jeweils 1 µm auffälligerweise eine geringere Stärke.

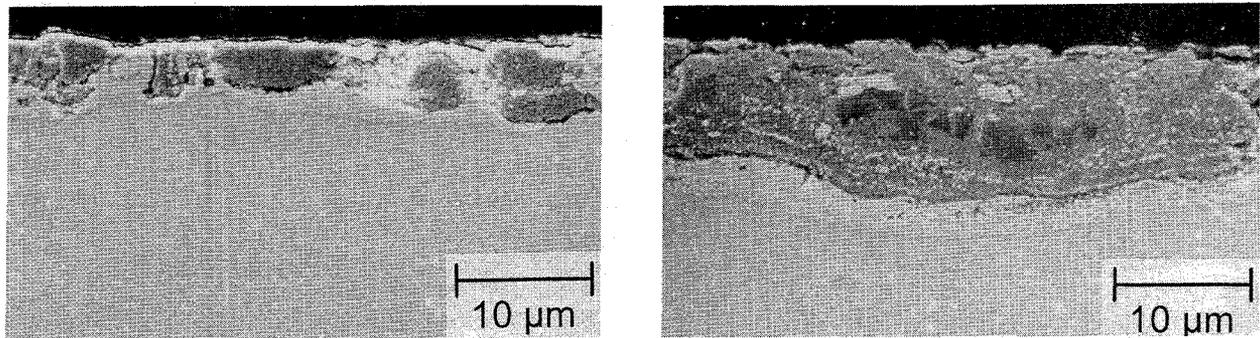


Bild 4.6: Oxidschichten auf Ni₅₁Ti-Blechen im Anlieferzustand
Materialstärken: 500 µm (links) und 170 µm (rechts)

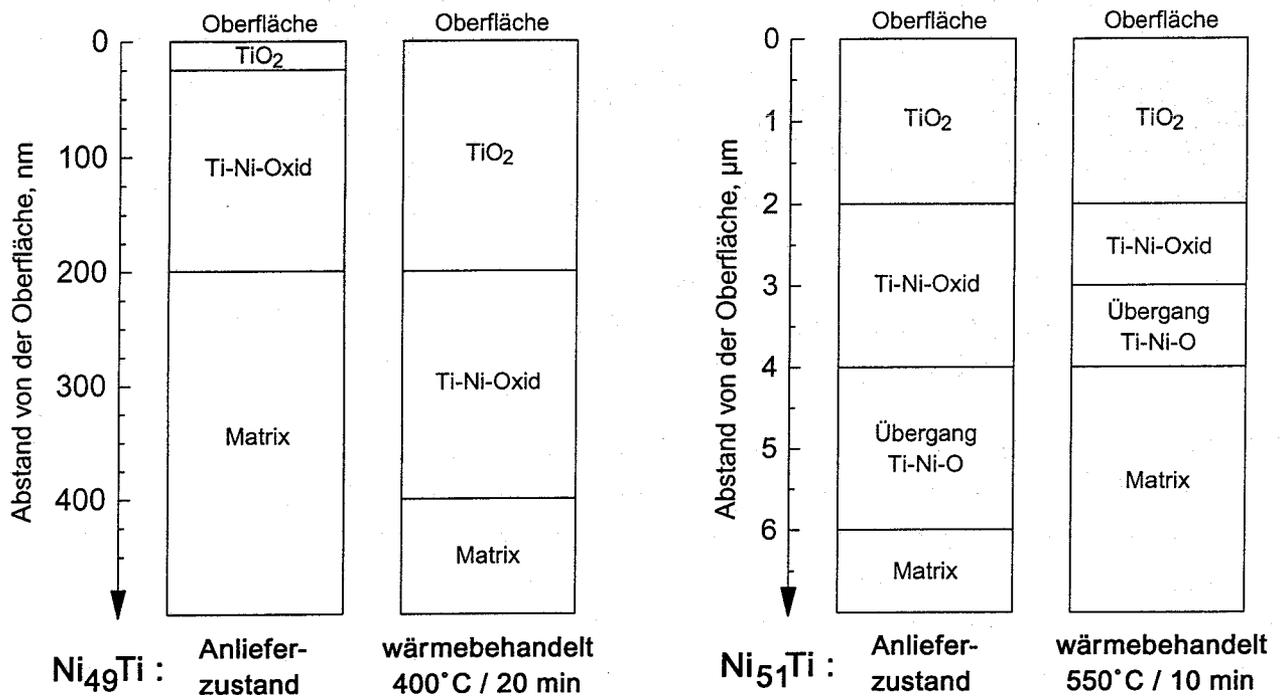


Bild 4.7: Stärke der Oxidschichten von Ni₄₉Ti (links) und Ni₅₁Ti (rechts) im Anlieferzustand und nach Wärmebehandlung (aus AES-Analysen)

4.1.2 Lasergeschweißte Verbindungen

Beide NiTi-Legierungen wurden sowohl in der Dicke von 500 µm, als auch in der Folienstärke von 170 µm nach der entsprechenden Wärmebehandlung zur Einstellung des Formgedächtniseffektes (Kapitel 3.1.2) mit dem Laser verschweißt. Am Beispiel der Ni₄₉Ti-Legierung sind die typischen Abmessungen der Schmelzzone zu erkennen, **Bild 4.8**.

Entsprechend der Wärmeableitung von der Fügezone ins Grundmaterial verjüngte sich die Schweißnaht von der Blechoberseite zur Unterseite. Die Breite der Schmelzzone war reproduzierbar in 500 μm -Blechen mit 0,8 mm (Oberseite) und 0,6 mm (Unterseite), entsprechend für 170 μm -Folien mit 0,4 mm bzw. 0,3 mm anzugeben. Ein leichter Nahrückfall in der Schmelzzone der Verbindungen konnte beim Laserschweißen nicht ganz vermieden werden.

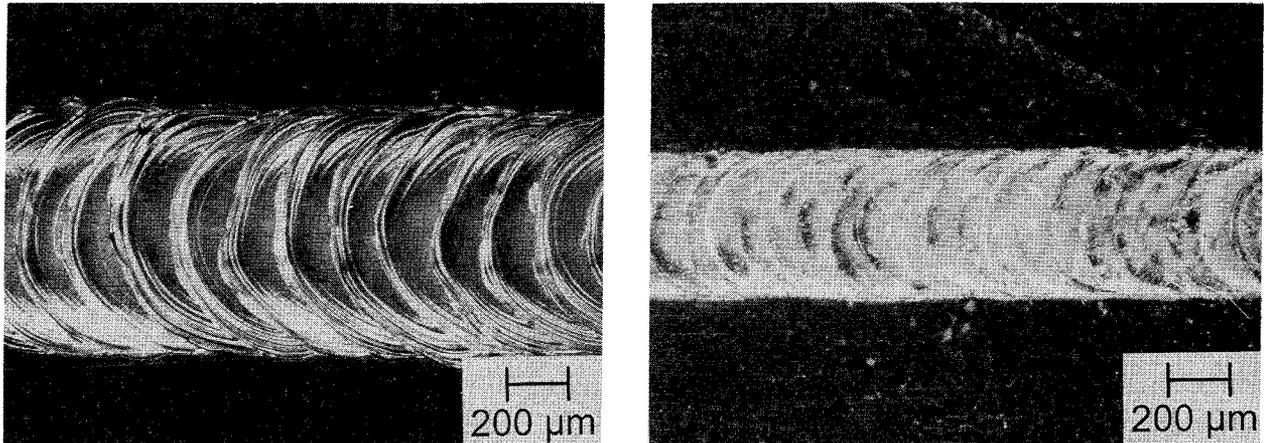


Bild 4.8: Schweißnähte in Ni_{49}Ti (Blechoberseite, Schweißrichtung: \rightarrow)
links: 500 μm -Blech, rechts: 170 μm -Folie

Schweißnähte der Ni_{49}Ti -Legierung zeigten im Querschliff eine taillenförmige Schmelzzone mit einem feinkörnigen Übergangsbereich vom Schweißgut zum unveränderten Grundmaterial, Bild 4.9. Am Rand der Schmelzzone war zunächst ein Wachstum von Stengelkristalliten in Richtung des maximalen Temperaturgradienten zur Nahtmitte hin festzustellen, Bild 4.10. Nach Abbau des hohen Temperaturgradienten war im weiteren Verlauf der Erstarrung ein klarer Übergang in eine nach allen Seiten gleichgerichtete, globulare Kristallmorphologie zu erkennen. Zur Nahtmitte hin waren die globularen Körner zunehmend vergrößert. An der Gefügeausbildung in der Mitte der Schmelzzone kann das Zusammentreffen der beiden Erstarrungsfronten nachvollzogen werden.

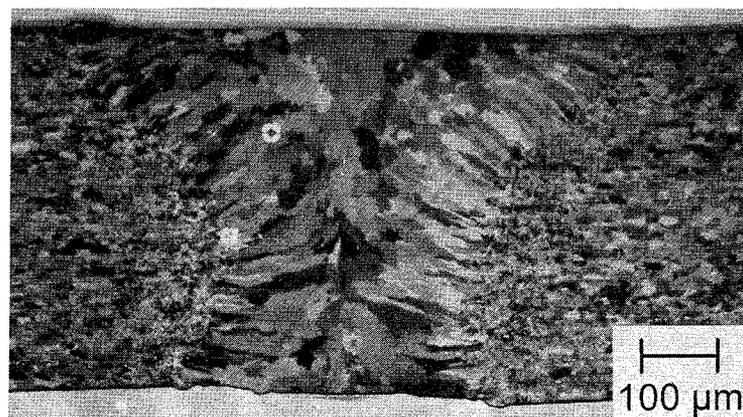


Bild 4.9: Ni_{49}Ti -Schweißnaht (Querschliff, Schweißrichtung: \otimes)

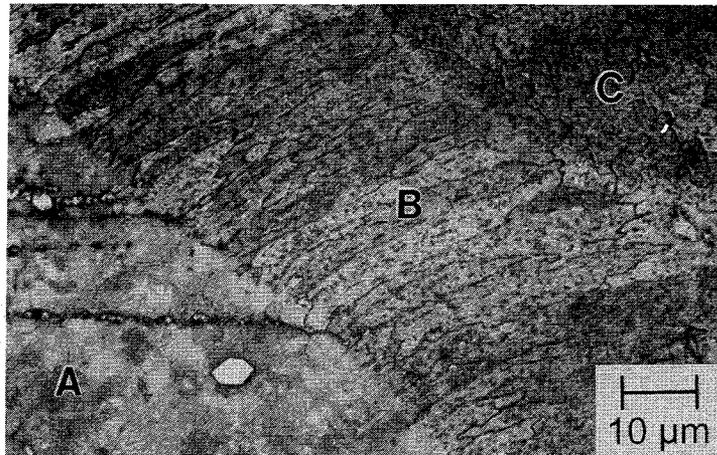


Bild 4.10: Erstarrungsmorphologie im Ni₄₉Ti-Schweißgut (Querschliff)
A: Grundmaterial, B: Stengelkristallite, C: globulare Körner

Im Schweißgut waren die Korngrenzen sowohl in der Nahtmitte, als auch am Rand der Naht mit Ausscheidungen der "weißen Phase" belegt. Das Schweißgefüge war zusätzlich mit fein verteilten Ausscheidungen dekoriert. Im Bereich zwischen Wärmeeinflußzone und Schmelzzone war ein direkter Übergang aufgelöster Ti₂Ni-Zeilen zum Schweißgut hin zu beobachten, **Bild 4.11**. Eine martensitische Lattenstruktur konnte bei lichtmikroskopischer Betrachtung des Schweißgutes nicht mehr eindeutig festgestellt werden.

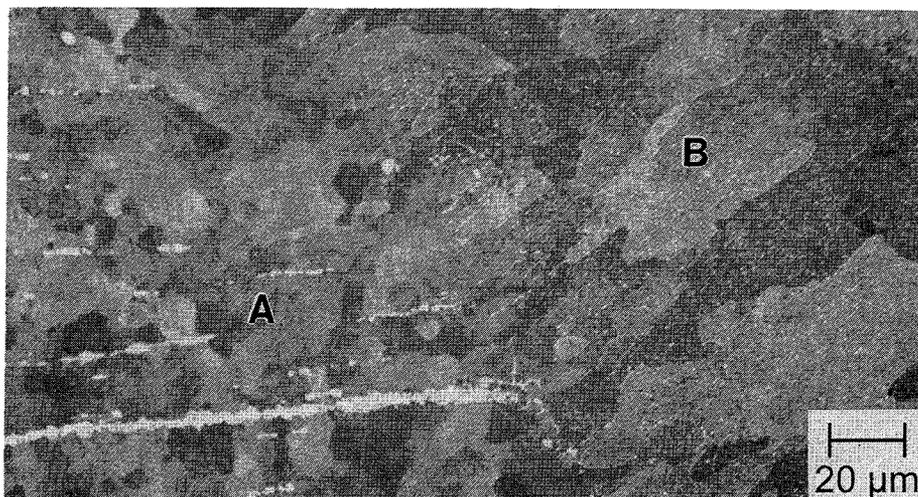


Bild 4.11: Übergang Schmelzzone/Wärmeeinflußzone im Ni₄₉Ti-Schweißgut
A: Wärmeeinflußzone, B: Schmelzzone

Der Ausscheidungszustand des Schweißgefüges wurde im Transmissions-Elektronenmikroskop im Detail untersucht. Agglomerate der ausgeschiedenen Phase waren im Schweißgut durchweg an Korngrenzen zu finden, innerhalb der Körner befanden sich nur vereinzelte Ausscheidungen, **Bild 4.12**. Die Ausscheidungen mit einer typischen Größe von 100 bis 200 nm konnten durch Elektronenbeugung und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) in ihrer Zusammensetzung als Ti₂Ni-Phase identifiziert werden. Das Elektronenbeugungsbild der Ti₂Ni-Phase ist im Bild rechts zu erkennen. Analog zum Nachweis der Ausscheidungen im Grundmaterial war auch im Schweißgut das Vorliegen der ternären

Phase $Ti_4Ni_2O_x$ wahrscheinlich. Im Schweißgefüge waren sehr feine Martensitlatten mit typischen Lattenbreiten von maximal 20 nm nachzuweisen. Die Martensitstruktur war jedoch im Bezug auf die Anordnung und Orientierung der Latten gegenüber dem Grundmaterial deutlich unregelmäßiger.

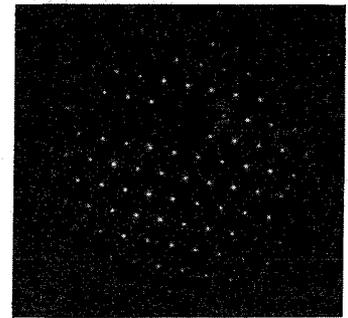
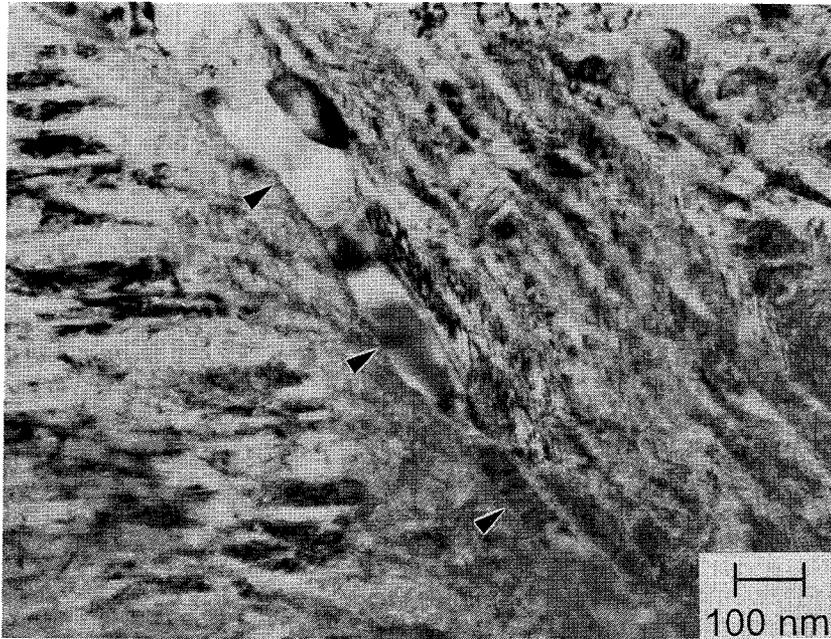


Bild 4.12: Ti_2Ni -Ausscheidungen (Pfeile) entlang einer Korngrenze im $Ni_{49}Ti$ -Schweißgut rechts: Elektronenbeugungsbild von Ti_2Ni

Lasergeschweißte Bleche der $Ni_{51}Ti$ -Legierung zeigten mit einer taillenförmig ausgebildeten Schmelzzone und einem korngefeinten Übergangsbereich zum Grundmaterial hin prinzipiell den gleichen Aufbau der Fügezone wie die $Ni_{49}Ti$ -Verbindungen, Bild 4.13. Die Abmessungen der korngefeinten Zone waren jedoch im Vergleich zu den $Ni_{49}Ti$ -Schweißnähten geringer. Ein Übergang von Stengelkristalliten am Rand der Schmelzzone in eine globulare Erstarrungsmorphologie wurde ebenfalls beobachtet, Bild 4.14. Dagegen waren im Schweißgefüge lichtmikroskopisch keine Ausscheidungen entlang der Korngrenzen oder innerhalb der Körner nachzuweisen.



Bild 4.13: $Ni_{51}Ti$ -Schweißnaht (Querschliff, Schweißrichtung: \otimes)

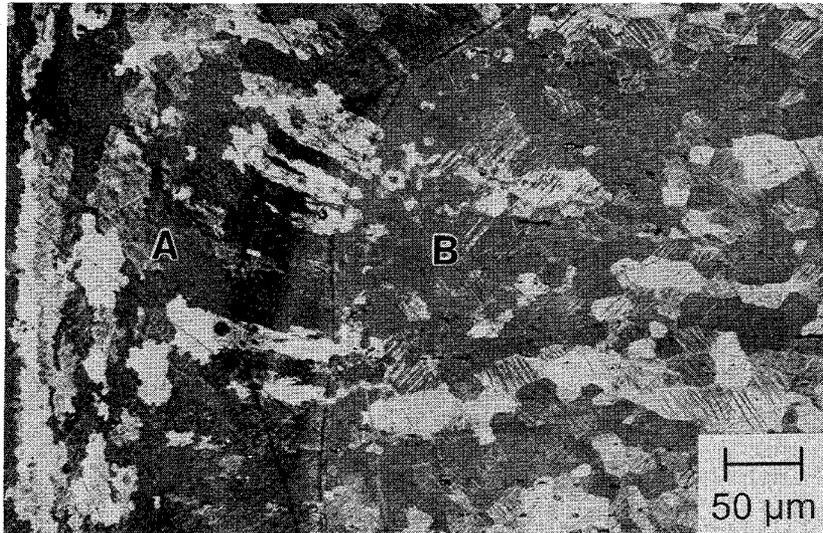


Bild 4.14: Erstarrungsmorphologie im Ni₅₁Ti-Schweißgut (Querschliff)
A: Schmelzzone, B: Wärmeeinflußzone

Ein dunkler Schleier, der sich vereinzelt in Schliffen über das Schweißgut erstreckte, wurde auf die ungleichmäßig kontrastierende Wirkung der Farbniederschlagsätzung zurückgeführt. Die pseudoelastische Legierung zeigte im Lichtmikroskop gegenüber Ni₄₉Ti eine deutlich schlechtere Darstellbarkeit des Schweißgefüges. Bei der metallographischen Präparation waren Kratzer nie ganz zu vermeiden. Eine Lattenstruktur war innerhalb des Schweißgutes von Ni₅₁Ti lichtmikroskopisch nicht zweifelsfrei festzustellen.

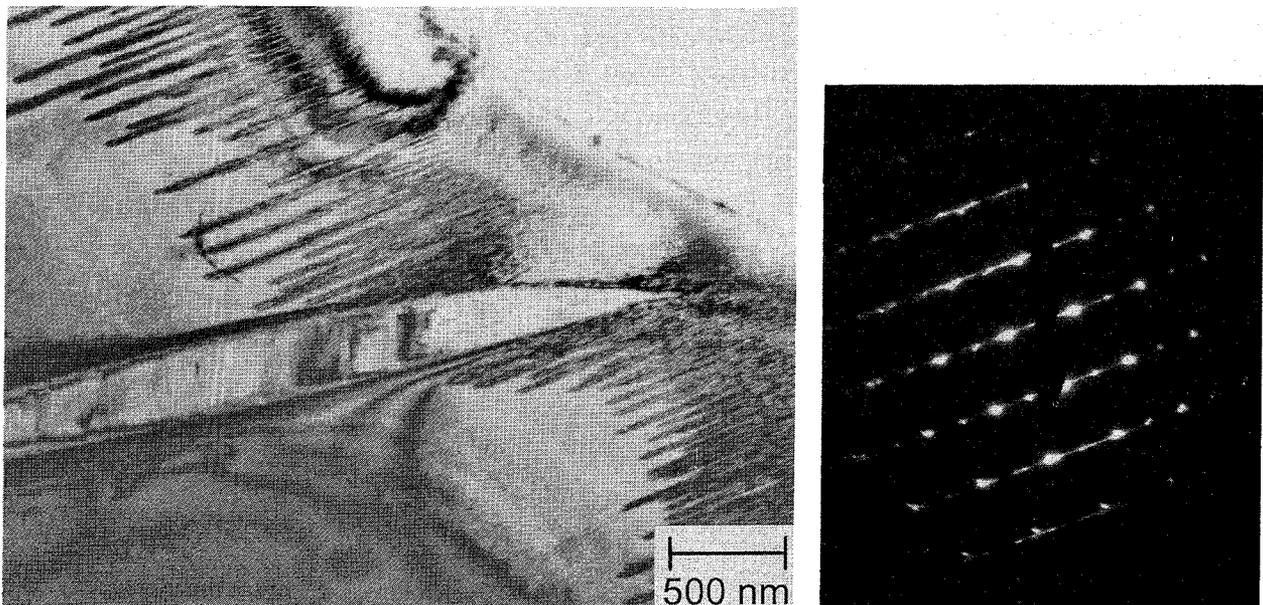


Bild 4.15: Martensitlatten im austenitischen Schweißgut von Ni₅₁Ti
(rechts: Elektronenbeugungsbild des Martensits)

Bei TEM-Untersuchungen zeigte das Schweißgut von Ni₅₁Ti ein inhomogenes Austenitgefüge, das in abgegrenzten Bereichen von spannungsinduziert gebildeten Martensitlatten durchzogen war, **Bild 4.15**. Innerhalb der feinen, von Zwillingen durchzogenen Latten-

struktur wurde die Martensitphase durch Elektronenbeugung bestimmt (siehe Beugungsbild rechts). Im austenitischen Erstarrungsgefüge waren teilweise rekristallisierte Körner mit Durchmessern kleiner $1\ \mu\text{m}$ zu erkennen. Die defektfreien Austenitkörner in der Nahtmitte waren mit Korngrößen von teilweise über $10\ \mu\text{m}$ deutlich vergrößert. Im Schweißgut war nur eine geringe Versetzungsdichte festzustellen, Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen waren nicht nachzuweisen. Dagegen wurden vereinzelt liegende, relativ große Ausscheidungsteilchen (Durchmesser: ca. $2\ \mu\text{m}$) der Ti_2Ni -Phase beobachtet, Bild 4.16. Die Stöchiometrie und die Gitterstruktur der Ausscheidungsphase wurde durch EDX bzw. durch Elektronenbeugung bestimmt.



Bild 4.16: Vereinzelt liegende Ti_2Ni -Ausscheidung im Ni_{51}Ti -Schweißgut

4.1.3 Wärmebehandelte Ni_{49}Ti -Verbindungen

Lasergeschweißte Ni_{49}Ti -Verbindungen wurden zur Optimierung des Ausscheidungsstatus bei verschiedenen Temperaturen wärmebehandelt. Zunächst wurden bei 600°C , 700°C , 800°C und 900°C Glühungen an Luft vorgenommen (siehe Phasendiagramm, Bild 2.3), die auch Aussagen über das Oxidationsverhalten des Materials ermöglichen sollten. Hierzu wurden die $500\ \mu\text{m}$ starken, lasergeschweißten Ni_{49}Ti -Bleche vier Stunden geglüht und unmittelbar nach Ofenentnahme im Wasserbad abgeschreckt. Nach vierstündiger Glühung bei 600°C war bei lichtmikroskopischer Betrachtung noch keine signifikante Oxidation der Bleche festzustellen. An der Feinkörnigkeit des Materials in der Wärmeeinflußzone (Korngröße: ca. $5\ \mu\text{m}$) war eine Rekristallisation des kaltverformten Gefüges erkennbar. Der Ausscheidungsstatus war im Schweißgut und im Grundmaterial unverändert.

Dagegen war bei Wärmebehandlungen an Luft mit Temperaturen oberhalb 600°C eine mit zunehmender Glühtemperatur stärker ausgebildete Oxidationsschicht nachweisbar.

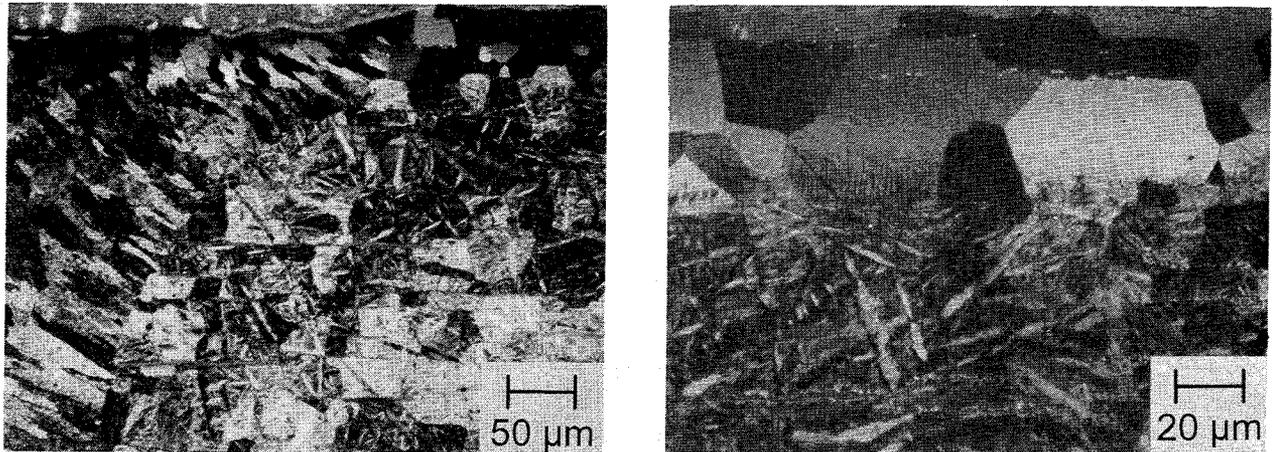


Bild 4.17: Oberflächenzone einer geglühten Ni₄₉Ti-Verbindung (900°C, 4 Stunden an Luft)
links: Übergang Schweißnaht/Grundmaterial, rechts: Detail im Grundmaterial

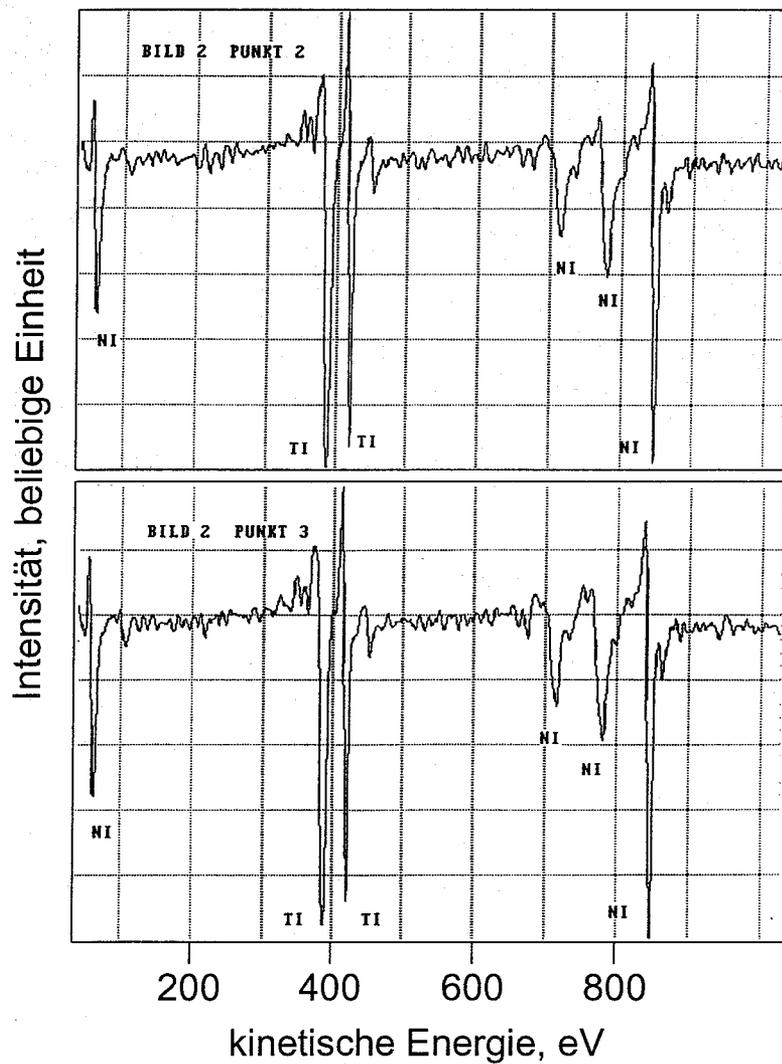


Bild 4.18: AES-Spektren von geglühter Ni₄₉Ti-Verbindung (900°C, 4 Stunden an Luft)
oben: NiTi-Matrix, unten: Oberflächenzone (siehe Bild 4.17, rechts)

Bei 900°C geglühte Proben zeigten an der Oberfläche deutlich veränderte Körner durchgehend vom Grundmaterial bis in das Schweißgut, Bild 4.17. Auch bei höherer Vergrößerung waren innerhalb der Körner keine Martensitlatten zu erkennen. Vereinzelt konnten in diese Körner hineingewachsene Martensitlatten beobachtet werden, die jedoch nach kurzem Weg ins Korninnere stehengeblieben waren. Am grobkörnigen Grundgefüge konnte im Vergleich zu der bei 600°C geglühten Probe bereits ein Kornwachstum festgestellt werden. Im Schweißgefüge waren die Ausscheidungen der "weißen Phase" noch deutlich nachzuweisen, dagegen waren die Ausscheidungszeilen im Grundmaterial bereits teilweise aufgelöst. Eine beginnende Auflösung der Ti₂Ni-Zeilen im Grundmaterial wurde schon bei einer Glüh Temperatur von 800°C festgestellt.

An der bei 900°C an Luft geglühten Probe wurde die Oxidationsschicht durch Punktanalysen mittels Augerelektronen-Spektroskopie (AES) untersucht. In Bild 4.18 sind die kalibrierten Peak-to-Peak-Scans der Matrix (oben) und der ca. 50 µm breiten Oberflächenzone (unten) zu sehen. In den von Martensitlatten freien Körnern in der Randzone wurde ein verändertes Ni/Ti-Verhältnis gegenüber der Matrix (Ni : Ti = 1 : 1) gemessen. Um die genaue Zusammensetzung quantifizieren zu können, wurden ergänzende Mikrosonde-Untersuchungen (ESMA) durchgeführt. Neben der schematischen Schichtabfolge wurde die Ni/Ti-Stöchiometrie der jeweiligen Schicht in einem Konzentrationsprofil über dem Abstand von der Oberfläche aufgetragen, Bild 4.19.

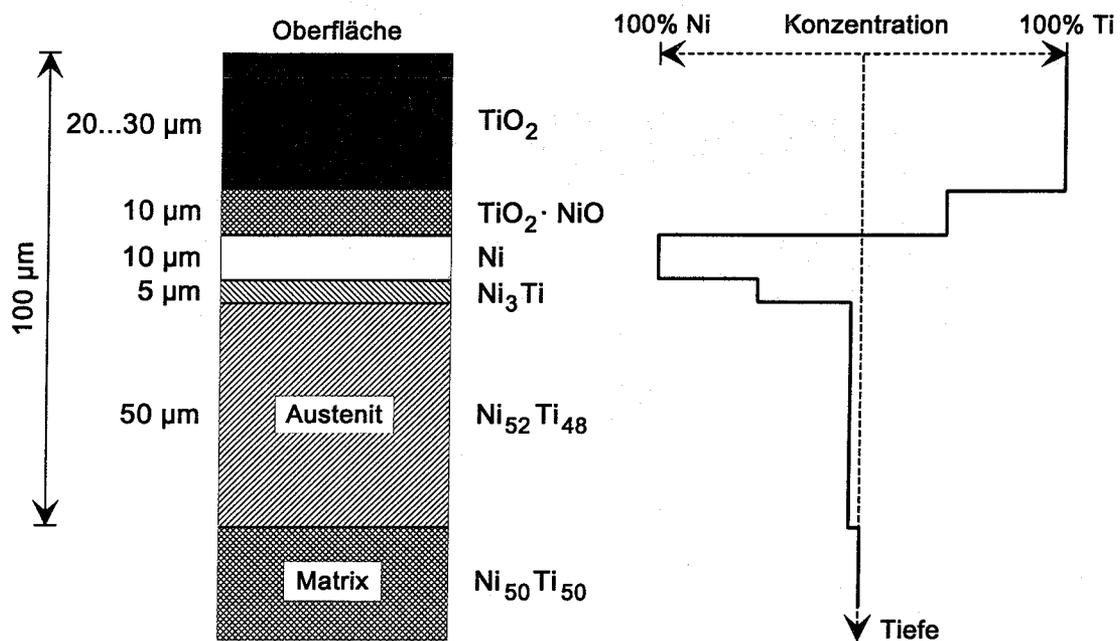


Bild 4.19: Schichtabfolge und Konzentrationsprofil von Ni₄₉Ti nach vierstündiger 900°C-Glühung an Luft

Die Untersuchungen ergaben an der Oberfläche ein 20 bis 30 µm starkes TiO₂, das in eine Ni-Ti-Oxidschicht überging. Nach diesen Ti-reichen Schichten folgte reines Nickel, sowie eine Ni₃Ti-Schicht. Danach war in einer ca. 50 µm dicken Zone eine deutlich an Ti verarmte Zusammensetzung der Matrix festzustellen. Die Mikrosonde-Untersuchungen ergaben hier eine Ni-Anreicherung von 1,5 Atom-% gegenüber der NiTi-Matrix. Diese

Schichtlage stimmte mit der lichtmikroskopisch beobachteten, durch Austenitkörner gekennzeichneten Oberflächenszone überein.

Nachdem Glühungen an Luft oberhalb 600°C zu starker Oxidation führten, wurden weitere Wärmebehandlungen unter Luftabschluß vorgenommen. Schweißnähte der Ni₄₉Ti-Legierung wurden bei 600°C und 900°C, sowie bei 1010°C zur gezielten Auflösung der Ti₂Ni-Ausscheidungen geglüht. Die zu glühenden Bleche waren dabei in evakuierte Quarzglasröhrchen eingeschweißt, die direkt nach Ofenentnahme im Wasserbad zerbrochen wurden. Die bei 600°C eine Stunde unter Vakuum geglühte Probe zeigte mit einem mittleren Korndurchmesser von ca. 5 µm ein sehr feinkörniges Gefüge im Grundmaterial. Die auf den Walzprozeß zurückzuführenden Ausscheidungszeilen waren ebenso wie die Ausscheidungen im Schweißgut noch deutlich zu erkennen. Eine Oxidation war im Querschliff nicht feststellbar, die Proben zeigten nach dem Abschrecken im Wasserbad eine dunkle, aber optisch transparente Oberflächenschicht.

Bei 900°C wurden Glühungen bei Zeiten von 1, 24 sowie 200 Stunden unter Luftabschluß vorgenommen. Durch das Abschrecken im Wasserbad wurden auch bei diesen Wärmebehandlungen lediglich dünne Oxidfilme auf der Blechoberfläche gebildet. Nach einstündiger Glühung war im Grundmaterial bereits eine deutliche Kornvergrößerung mit Korndurchmessern zwischen 20 und 50 µm erreicht, Bild 4.20. Die Ausscheidungszeilen im Grundmaterial lagen unverändert vor, auch im Schweißgut war lichtmikroskopisch keine signifikante Änderung des Ausscheidungszustandes festzustellen.

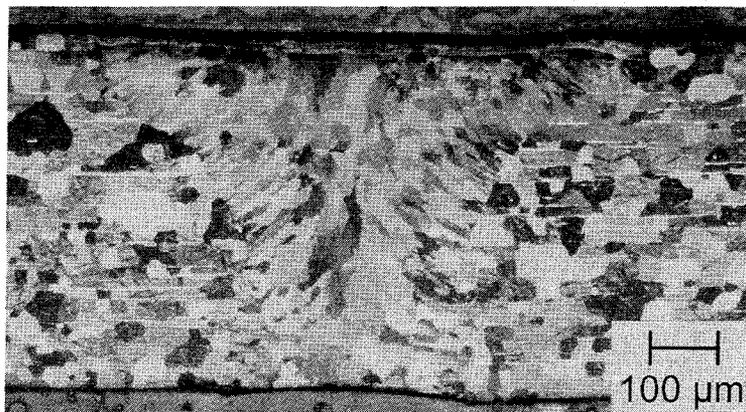


Bild 4.20: 1 Stunde bei 900°C geglühte Ni₄₉Ti-Schweißnaht (Querschliff)

Nach einer Glühdauer von 24 Stunden waren die Körner im Grundmaterial nochmals leicht auf eine mittlere Größe von ca. 50 µm angewachsen. Die Ausscheidungszeilen im Grundmaterial waren an der Blechoberfläche schon teilweise aufgelöst, im Blechinneren lagen jedoch noch einzelne Zeilen unverändert vor, Bild 4.21. In der Schweißnaht war lichtmikroskopisch eine deutliche Verminderung der Ausscheidungsdichte von der Oberfläche ins Nahtinnere zu erkennen, Bild 4.22, links. Das Schweißgut war im Blechinneren noch gleichmäßig von Ausscheidungen der Ti₂Ni-Phase durchzogen Bild 4.22, rechts.

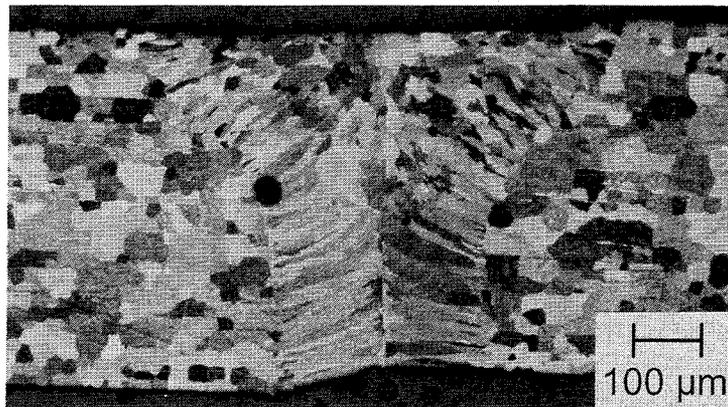


Bild 4.21: 24 Stunden bei 900°C geglühte Ni₄₉Ti-Schweißnaht (Querschliff)

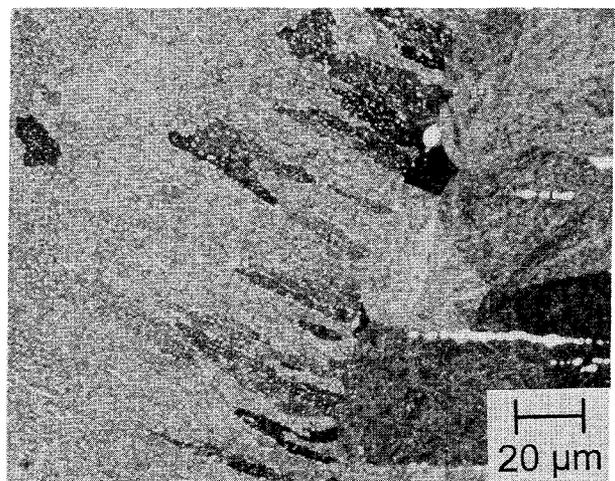
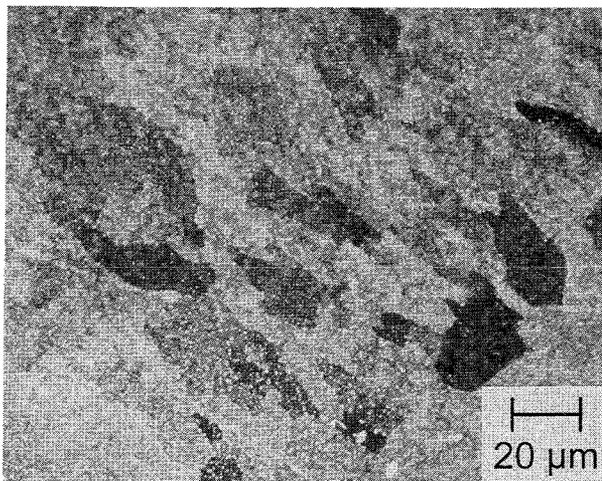


Bild 4.22: 24 Stunden bei 900°C geglühte Ni₄₉Ti-Schweißnaht, Übergang Schmelzzone/Grundmaterial (links: Oberflächenzone, rechts: Blechinneres)



Bild 4.23: 200 Stunden bei 900°C geglühte Ni₄₉Ti-Schweißnaht
Übergang Schmelzzone/Grundmaterial (Blechinneres)

Nach einer 200-stündigen Glühung bei 900°C war im Grundmaterial ein weiteres Kornwachstum festzustellen, die Größe einzelner Körner überstieg deutlich 50 µm. Ausscheidungen der "weißen Phase" lagen im Grundmaterial nur noch in geringer Dichte vor, lediglich im Blechinneren waren noch vereinzelt Zeilen zu erkennen. Im Schweißgut waren sowohl an der Oberfläche, als auch in der Inneren der Bleche nur noch vereinzelt Ausscheidungen in geringer Dichte nachzuweisen, Bild 4.23.

Bei 1010°C eine Stunde wärmebehandelte Bleche zeigten im Grundmaterial ein grobkörnigeres Gefüge im Vergleich zur einstündigen Glühung bei 900°C. Die Ausscheidungszeilen waren über die gesamte Blechstärke deutlich zu erkennen. Im Schweißgefüge wurden ebenfalls sowohl an der Oberfläche, als auch im Nahtinneren eindeutig Ausscheidungen der "weißen Phase" festgestellt, Bild 4.24. Das Gefüge zeigte im Grundmaterial und im Schweißgut an wärmebehandelten Blechen gegenüber dem nicht geglühten Ni₄₉Ti-Material eine wesentlich bessere Ätzbarkeit.

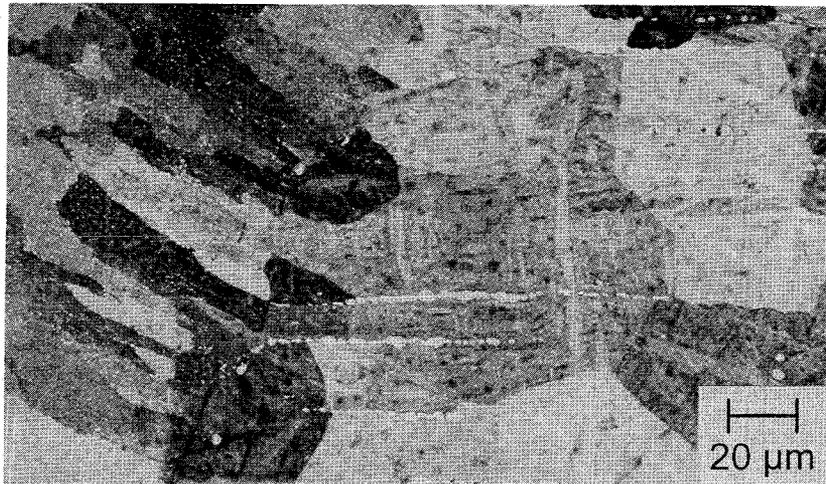


Bild 4.24: 1 Stunde bei 1010°C geglühte Ni₄₉Ti-Schweißnaht Übergang Schmelzzone/Grundmaterial (Blechinneres)

4.1.4 Bruchflächen

Der Bruchverlauf massiver (nicht verschweißter) Zugproben beider NiTi-Legierungen ist an den Oberflächenaufnahmen in Bild 4.25 zu erkennen. Bei der Ni₄₉Ti-Legierung war eine ausgeprägte Brucheinschnürung in einem eng abgrenzbaren Einschnürgebiet zu beobachten. Am Blechrand der Proben war eine Scherlippe festzustellen, die beim Ni₅₁Ti-Material weniger stark ausgeprägt war. In den homogen über einen weiten Bereich verjüngten Ni₅₁Ti-Proben war der Prüfquerschnitt mit einer ursprünglichen Breite von 6 mm nach dem Zerreißen auf ca. 5 mm reduziert.

Die Bruchflächen beider NiTi-Legierungen wurden mit dem Raster-Elektronenmikroskop untersucht. Die REM-Aufnahmen der Ausgangsmaterialien zeigten bei geringer Vergrößerung in viele Ebenen verzweigte Gleiterrassen. Bei höherer Vergrößerung waren auf den Terrassen mit Partikeln bedeckte, flache Bruchwaben erkennbar. Deren Abmessungen (wesentlich kleiner als die Korngröße des Ausgangsmaterials) belegten einen

transkristallinen Bruchverlauf. Innerhalb der Bruchwaben waren bei hoher Vergrößerung Ti_2Ni -Partikel mit Durchmessern von ca. $0,2 \mu\text{m}$ (Ni_{49}Ti) bzw. von ca. $0,5 \mu\text{m}$ (Ni_{51}Ti) zu erkennen. Diese Ergebnisse unterstrichen ein duktiles Versagen beider NiTi-Legierungen im Ausgangszustand.

An lasergeschweißten Ni_{49}Ti -Verbindungen war ein Versagen immer in der Mitte der Schweißnaht ohne seitliche Bruchverzweigung festzustellen, Bild 4.26. Das Fehlen einer Brucheinschnürung belegte ein sprödes Versagen der Verbindungen. An geschweißten Ni_{51}Ti -Proben war dagegen eine Bruchverzweigung innerhalb der Naht, teilweise bis ins Grundmaterial zu beobachten. Ebenso war eine Einschnürung der Zugproben im Schweißgut deutlich sichtbar, so daß hier von einem duktilen Bruchverhalten auszugehen war.

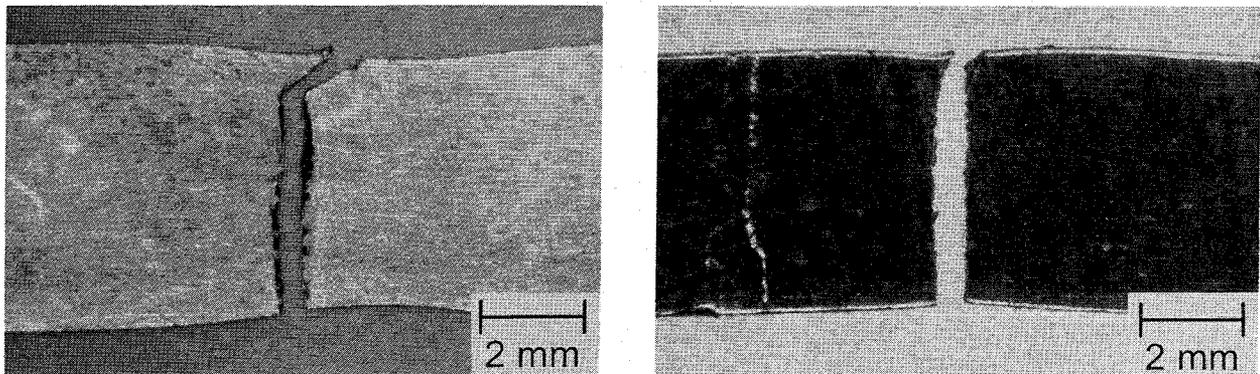


Bild 4.25: Bruchverlauf massiver Zugproben, links: Ni_{49}Ti , rechts: Ni_{51}Ti
(Belastungsrichtung: \leftrightarrow)

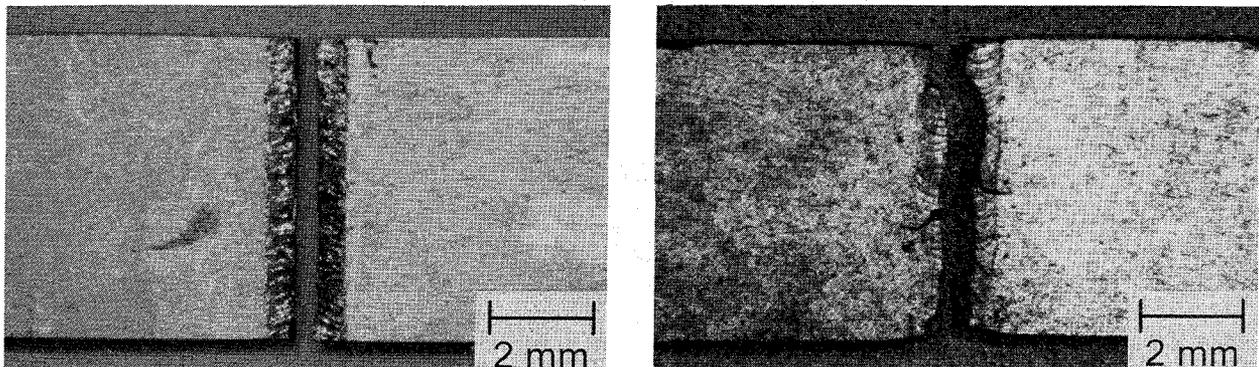


Bild 4.26: Bruchverlauf lasergeschweißter Zugproben, links: Ni_{49}Ti , rechts: Ni_{51}Ti
(Belastungsrichtung: \leftrightarrow)

Schweißnähte der Ni_{49}Ti -Legierung waren durch eine terrassenfreie Trennbruchfläche mit zeitlicher Erstarrungsstruktur gekennzeichnet, Bild 4.27. Gelegentlich wurden in Schweißnähten Poreneinschlüsse festgestellt (Bild 4.28), dabei war jedoch das Bruchbild gegenüber porenfreien Proben unverändert. Auf den Bruchflächen waren auch bei hoher Vergrößerung keine Deformationswaben auszumachen. Ab 10 000-facher Vergrößerung waren dagegen kleine Partikel mit typischen Durchmessern von ca. $0,2 \mu\text{m}$ auf der Bruchfläche zu sehen, Bild 4.29. Diese waren wegen der erforderlichen hohen Vergrößerung schwierig zu erkennen, zumal die Beschleunigungsspannung auf 10 kV begrenzt werden mußte, um zu

starke Hintergrundstrahlung zu vermeiden. Erst die räumliche Wiedergabe beim Verkippen der Probe belegte kleine, auf der Bruchfläche liegende Teilchen.

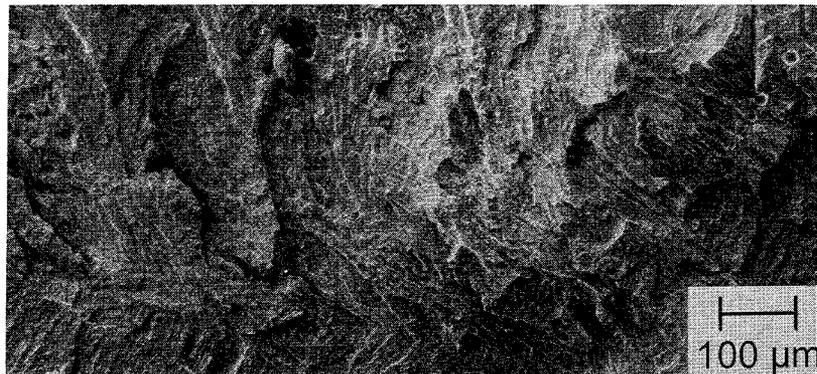


Bild 4.27: Trennbruchfläche in lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Zugprobe (Belastungsrichtung: ⊗, Bruchverlauf siehe Bild 4.26 links)

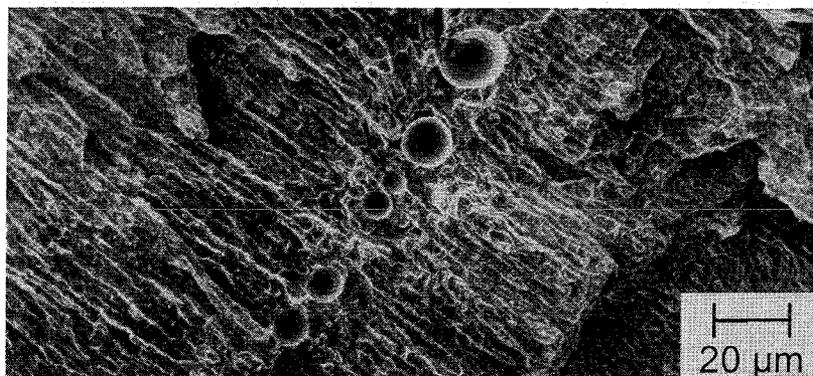


Bild 4.28: Bruchfläche mit Poreneinschluß in lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Zugprobe

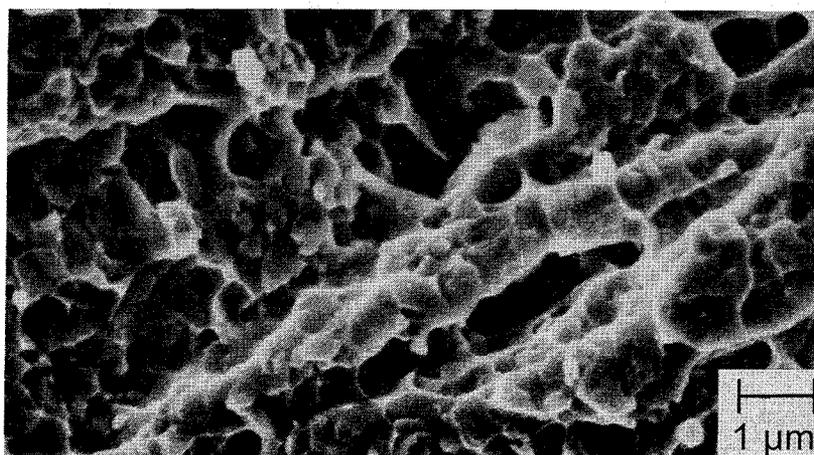


Bild 4.29: Partikel auf der Bruchfläche von lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Zugprobe

Analytische Untersuchungen mittels Augerelektronen-Spektroskopie (AES) ergaben eine deutlich Ti-reichere Zusammensetzung dieser Partikel gegenüber der umgebenden Matrix. Da bei der AES-Untersuchung ein Primärstrahl mit einem Durchmesser von ca. 200 nm verwendet wurde, war die exakte Zusammensetzung der Teilchen mit ungefähr gleichen Abmessungen nicht festzustellen. An den Teilchen wurde ein Ni/Ti-Verhältnis von 40:60

gemessen, im umgebenden Schweißgut wurde eine Ni/Ti-Stöchiometrie von 1:1 festgestellt, Bild 4.30. Wegen einer generell überlagerten Matrixanregung wurde während der Partikeluntersuchung teilweise auch die Matrixzusammensetzung erfasst. Die wahre Stöchiometrie der Teilchen kann daher als noch Ti-reicher (> 60 Atom-% Ti) angenommen werden. Im Zusammenhang mit den TEM-Untersuchungen (Kapitel 4.1.2), die bereits das Vorliegen ca. 100 bis 200 nm großer Ti_2Ni -Ausscheidungen im Schweißgut belegten, war eine Identifikation der Partikel als Ti_2Ni - bzw. $Ti_4Ni_2O_x$ -Phase möglich.

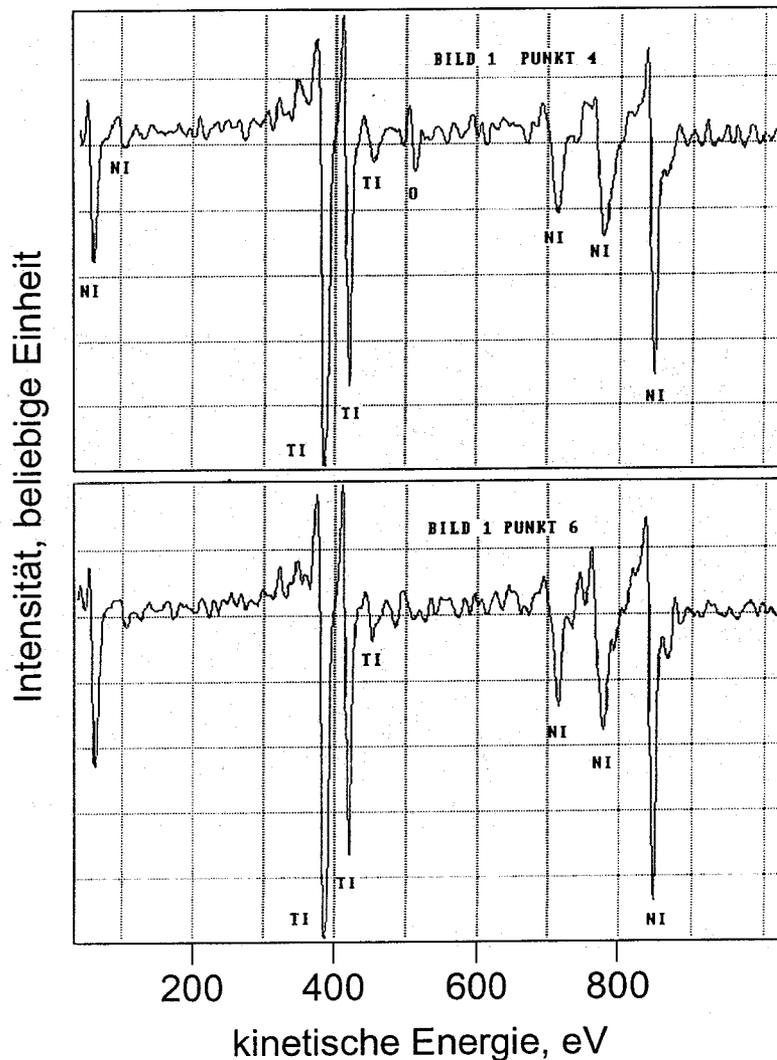


Bild 4.30: AES-Scans von Ti-reichem Partikel (oben) in $Ni_{49}Ti$ -Matrix (unten)

Bruchflächen der $Ni_{51}Ti$ -Legierung zeigten in der Schweißnaht ebenfalls ein gerichtetes Erstarrungsgefüge. Im Gegensatz zu $Ni_{49}Ti$ waren jedoch stark verzweigte Gleitterassen und Bruchverzweigungen senkrecht zur Naht zu erkennen, Bild 4.31. Ein Ausbrechen ganzer Körner konnte nicht beobachtet werden. Die relativ kleinen Aushöhlungen sind wahrscheinlich auf ein Auslaufen des transkristallinen Bruches an Korngrenzen zurückzuführen. Auch bei diesem Material wurden im Schweißgut bei ansonsten unverändertem Bruchbild vereinzelt Poren festgestellt.

Bei höherer Vergrößerung waren auf der gesamten Bruchfläche feine, transkristalline Bruchwaben zu sehen, Bild 4.32. Die räumliche Wiedergabe der Bruchfläche beim Verkippen der Probe belegte die ausgeprägte Wabenstruktur. Im Gegensatz zu Ni₄₉Ti waren hier auch bei hoher Vergrößerung keine Partikel auf der Bruchfläche zu erkennen.

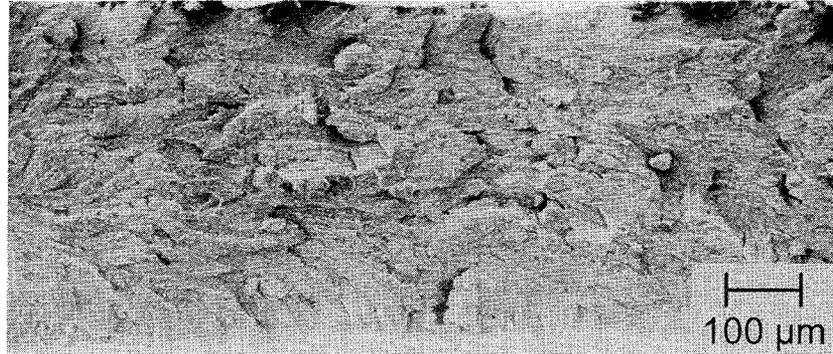


Bild 4.31: Gleitbruchfläche in lasergeschweißter Ni₅₁Ti-Zugprobe (Belastungsrichtung: ⊗, Bruchverlauf siehe Bild 4.26 rechts)

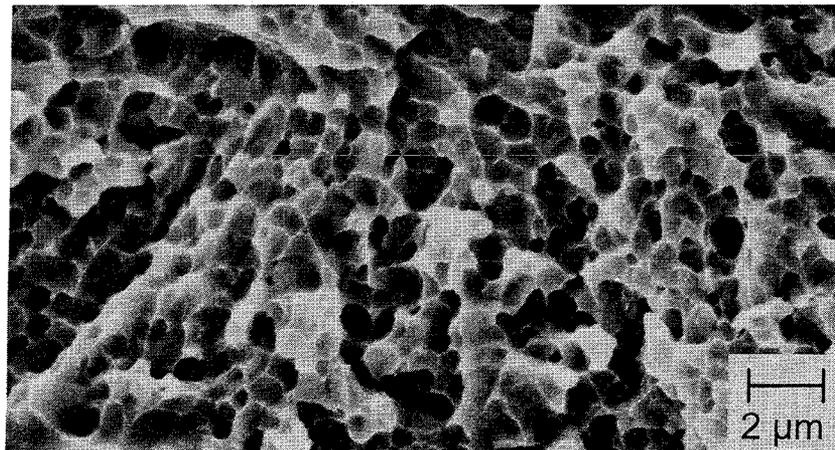


Bild 4.32: Wabenstruktur der Bruchfläche von lasergeschweißter Ni₅₁Ti-Zugprobe

4.2 Umwandlungsverläufe und -temperaturen

4.2.1 Ausgangsmaterialien

Der Verlauf der Phasenumwandlung Martensit ↔ Austenit wurde an beiden NiTi-Legierungen mittels DSC-Messungen (differential scanning calorimetry) bestimmt, nachdem an den Materialien die entsprechende Wärmebehandlung zur Einstellung des Formgedächtniseffektes vorgenommen worden war (Kapitel 3.1.2). Im gewalzten Anlieferungszustand wurde an beiden Legierungen kein auswertbarer Umwandlungsverlauf gemessen, reproduzierbare Umwandlungstemperaturen konnten hier nicht bestimmt werden. DSC-Messungen an der bei 400°C wärmebehandelten Ni₄₉Ti-Legierung zeigten beim Abkühlen eine zweistufige Umwandlung: Austenit (kubisch primitives Gitter B2) → R-Phase (rhomboedrisch verzerrtes Gitter) → Martensit (monokline Gitterstruktur B19'), Bild 4.33. Während der R-Phasenpeak (B2 → R) symmetrisch war, zeigte der eigentliche

Martensit-Peak ($R \rightarrow B19'$) einen stark verzögerten Abschluß, so daß zwischen $+57^\circ\text{C}$ und -4°C ein außerordentlich breiter Umwandlungsbereich bestand. Dieser breite DSC-Peak wies auf eine stark verzögerte Umwandlungskinetik bei der Martensitbildung hin. Da der Wärmestrom bei der Martensitumwandlung nur sehr langsam auf die Basislinie abfiel, konnte die Martensit-Finishtemperatur M_f nicht im Tangentenverfahren als extrapolierte Onset-Temperatur bestimmt werden. Daher wurde M_f aus dem ersten erkennbaren Abweichen des DSC-Signals von der verlängerten Basislinie festgelegt.

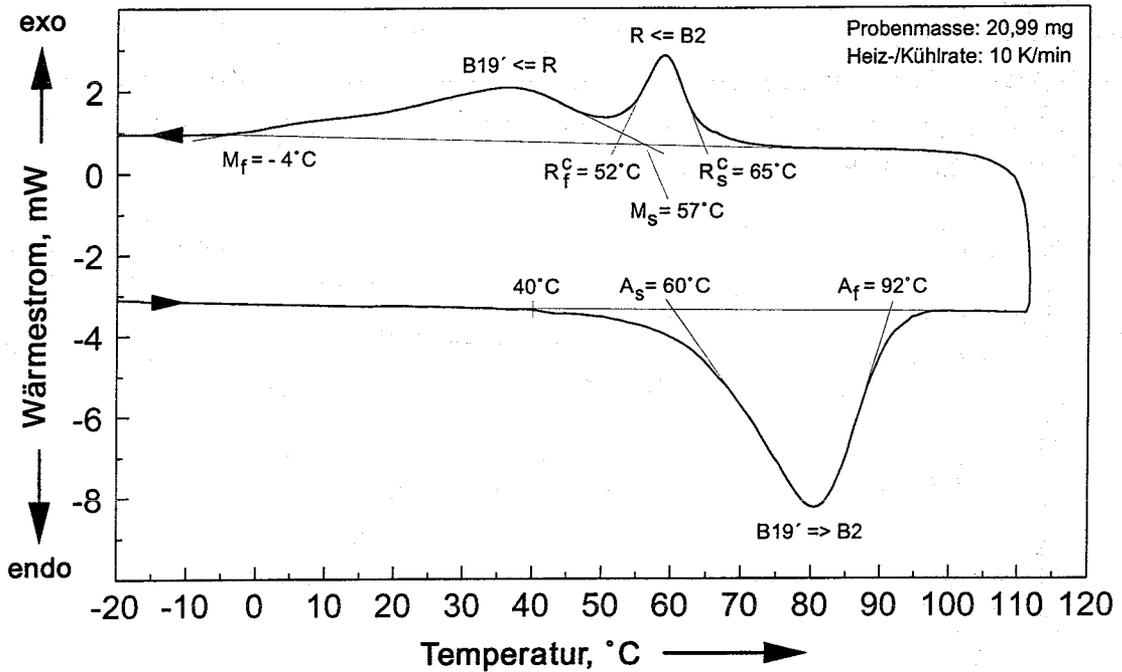


Bild 4.33: DSC-Kurve von Ni₄₉Ti

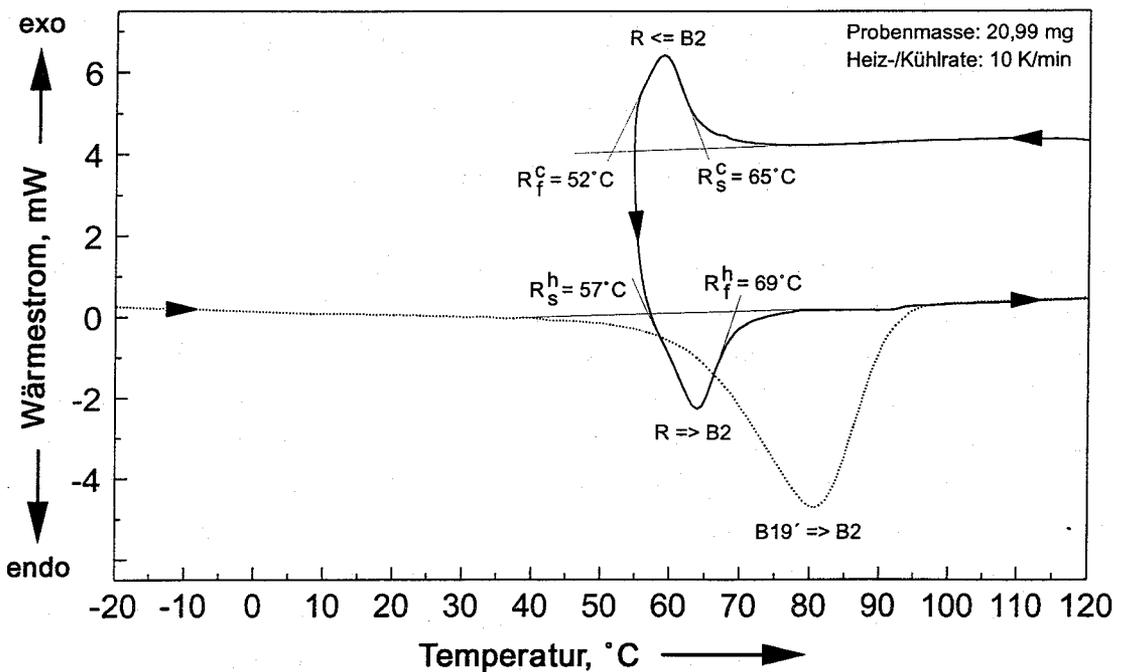


Bild 4.34: DSC-Kurve von Ni₄₉Ti (unterbrochener Umwandlungszyklus)

Beim Aufheizen war während der Rückumwandlung (Martensit B19' → Austenit B2) ein einziger DSC-Peak sichtbar, der jedoch zu Umwandlungsbeginn leicht asymmetrisch verlief. Diese Peakform deutete auf eine der Austenitbildung überlagerte Umwandlung hin. Um diese Überlagerung zu klären, wurde die Probe unmittelbar nach der Umwandlung des Austenits in die R-Phase (B2 → R) wieder aufgeheizt, so daß ein direkter Übergang der R-Phase zurück in Austenit (R → B2) erfolgte, Bild 4.34. Aus diesem Verlauf war die geringe Hysterese des R-Phasen-Überganges gegenüber der Martensitumwandlung zu erkennen. Aus dem direkten Vergleich zur Umwandlung B19' → B2 war ersichtlich, daß der Martensit stabiler als die R-Phase ist, der R-Phasen-Peak lag daher vor dem Martensitpeak. Die R-Phasen-Umwandlung lief beim Aufheizen im selben Temperaturintervall ab, in dem der asymmetrische Verlauf des Austenitpeaks auf der Tieftemperaturseite beobachtet wurde.

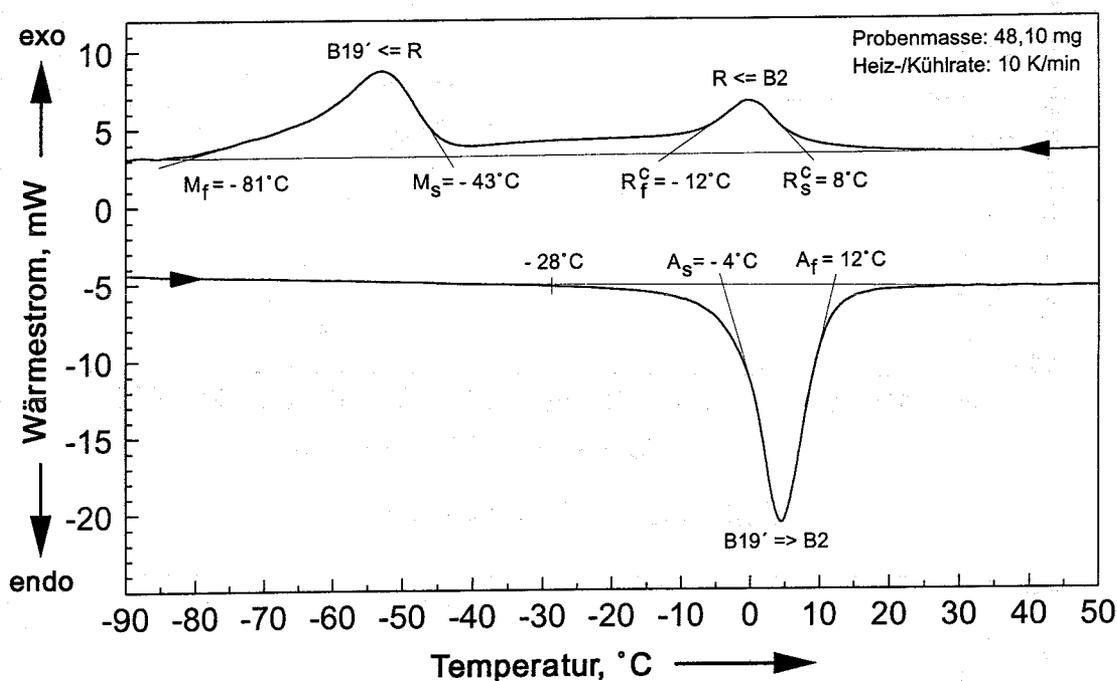


Bild 4.35: DSC-Kurve von Ni₅₁Ti

An der bei 550°C wärmebehandelten Ni₅₁Ti-Legierung wurde der in Bild 4.35 gezeigte Umwandlungsverlauf gemessen. Auch an diesem Material wurde beim Abkühlen eine zweistufige Umwandlung vom Austenit über die R-Phase (B2 → R) in den Martensit (R → B19') beobachtet. Beide Peaks zeigten ein verzögertes Umwandlungsende, so daß die zunächst symmetrische Form in einem breiten Temperaturbereich auslief. Der eigentliche Martensitübergang (R → B19') vollzog sich in einem breiten Temperaturintervall von 38 K. Da die Abfolge der beiden Umwandlungen keine exakte Bestimmung der R-Phasen-Finishtemperatur R_c^f beim Abkühlen (Index "c") zuließ, wurde lediglich das annähernd symmetrische Umwandlungssignal zur Temperaturbestimmung herangezogen. Durch die so festgelegte Temperatur kann der überwiegende Teil der R-Phasen-Umwandlung beschrieben werden. Beim Aufheizen wurde ein fast vollkommen symmetrischer Austenitpeak sichtbar, die Rückumwandlung schien daher nicht von weiteren Umwandlungen überlagert zu sein.

Beim Durchlaufen des unterbrochenen Umwandlungszyklus Austenit \leftrightarrow R-Phase konnte trotzdem eine Signalüberlagerung festgestellt werden, Bild 4.36. Die R-Phase wandelte im selben Temperaturintervall in Austenit um ($R \rightarrow B2$), in dem beim Aufheizen aus der martensitischen Phase der Austenitpeak ($B19' \rightarrow B2$) festgestellt wurde. Durch Addition der Umwandlungswärmen beider Übergänge wurde daher ein einziger, symmetrischer "Austenitpeak" gebildet. Die Umwandlung des Martensits in den Austenit vollzog sich also in zwei simultan ablaufenden Teilumwandlungen. Wie schon bei $Ni_{49}Ti$ war auch hier die Hysterese der R-Phasen-Umwandlung im Vergleich zur Martensitumwandlung sehr klein.

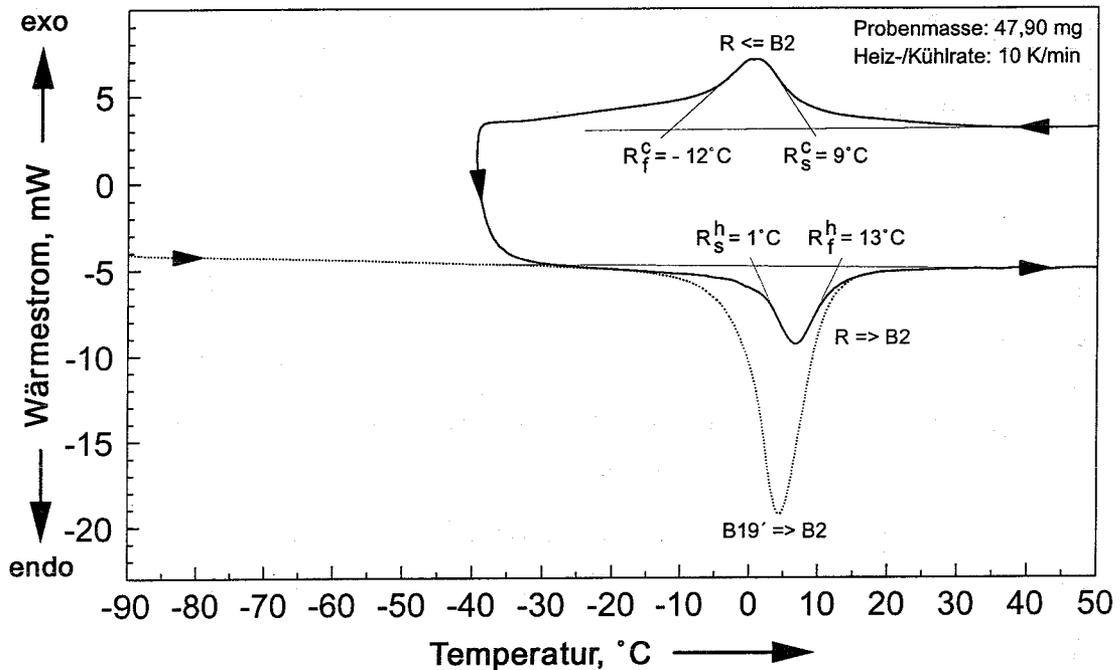


Bild 4.36: DSC-Kurve von $Ni_{51}Ti$ (unterbrochener Umwandlungszyklus)

4.2.2 Schweißgefüge

An den vollständig umgeschmolzenen Proben (siehe Bild 3.2) konnte das Umwandlungsverhalten des simulierten Schweißgefüges untersucht werden. Bei der $Ni_{49}Ti$ -Legierung wurde der in Bild 4.37 gezeigte Umwandlungsverlauf festgestellt. Das bei definierten Temperaturen umwandelnde Schweißgut belegte einen Erhalt des thermisch induzierten Martensitüberganges im Erstarrungsgefüge. Der gegenüber dem Ausgangsmaterial (vergleiche Bild 4.33) deutlich veränderte Umwandlungsverlauf war besonders durch den engen Martensitpeak ($R \rightarrow B19'$) beim Abkühlen gekennzeichnet, der den R-Phasen-Peak ($B2 \rightarrow R$) teilweise überdeckte. Aufgrund der nicht eindeutig separierbaren Umwandlungen war es nicht möglich, eine R-Phasen-Finistemperatur R_f^c festzulegen. Die Identifikation des R-Phasen-Überganges war dagegen wie bereits am Grundmaterial beim Durchlaufen unterbrochener Umwandlungszyklen (Austenit \leftrightarrow R-Phase) möglich. Während der R-Phasen-Peak bei unveränderter Temperatur gemessen wurde, waren die Umwandlungstemperaturen der anderen Übergänge im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich

angehoben. Die Martensitumwandlung ($R \rightarrow B19'$) lief in einem engen Temperaturintervall von 16 K ab, der Austenitübergang ($B19' \rightarrow B2$) in einem Temperaturbereich von 22 K. Die Schulter auf der rechten Seite des Austenitpeaks konnte ebenso wie der Wendepunkt beim R-Phasen-Übergang ($B2 \rightarrow R$) nicht auf überlagerte Umwandlungen zurückgeführt werden.

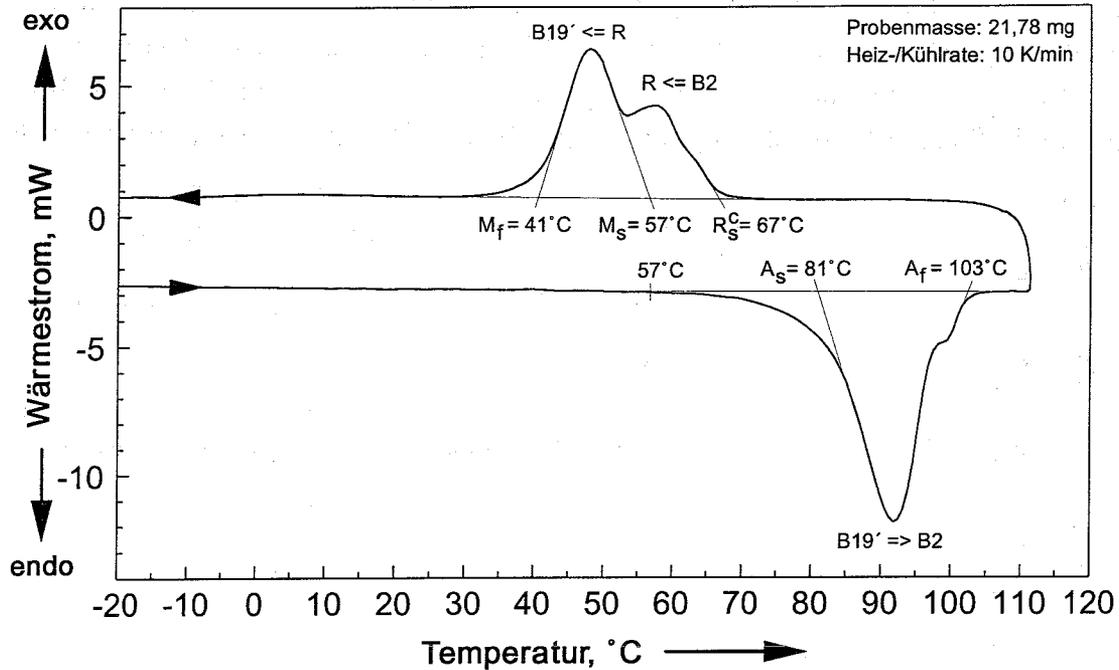


Bild 4.37: DSC-Kurve des Ni₄₉Ti-Schweißgefüges

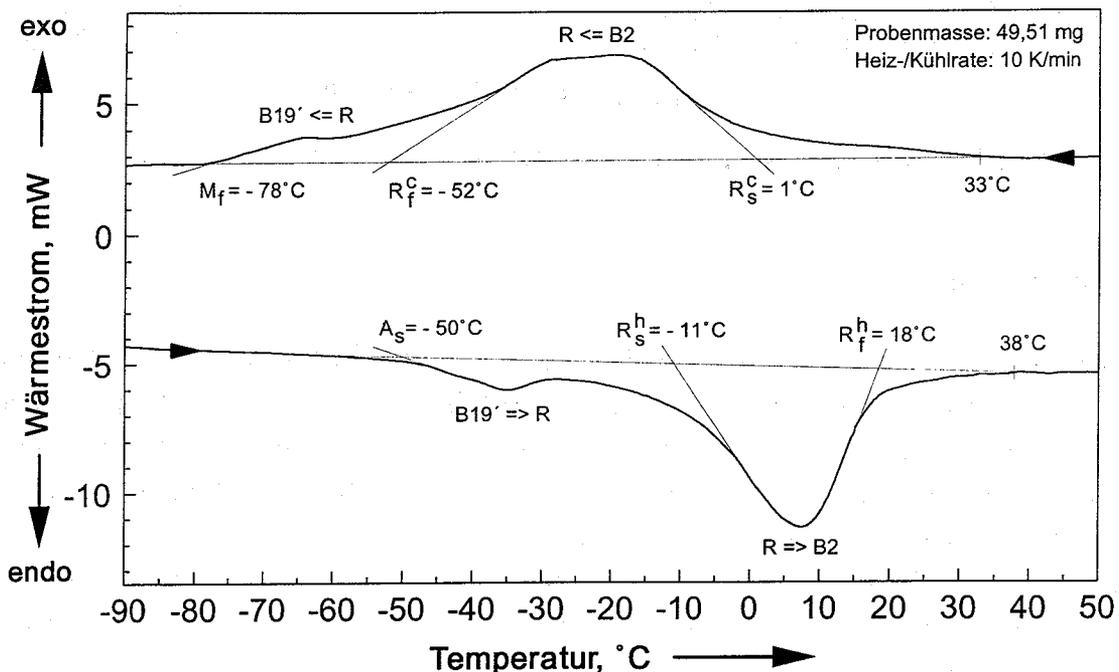


Bild 4.38: DSC-Kurve des Ni₅₁Ti-Schweißgefüges

Am Schweißgut der Ni₅₁Ti-Legierung wurde der in Bild 4.38 wiedergegebene Umwandlungsverlauf gemessen. Die auffallend unförmigen DSC-Peaks wurden auch bei Wiederholungsmessungen an der selben Probe, sowie an gleichen Gefügeständen beobachtet. Die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den entsprechenden Phasenübergängen

wurde wiederum beim Durchlaufen unterbrochener Umwandlungszyklen (Austenit \leftrightarrow R-Phase) vorgenommen. Dabei war dem R-Phasen-Übergang (B2 \rightarrow R) beim Abkühlen ein auffällig breiter Umwandlungsbereich (+1°C bis -52°C) zuzuordnen, in dem noch keine Überlagerung mit der Martensitumwandlung (R \rightarrow B19') vorlag. Die Enthalpie des R-Phasen-Peaks (Fläche unter dem DSC-Peak) war dabei gegenüber dem Ausgangsmaterial deutlich vergrößert (vergleiche Bild 4.35). Mit der Martensitumwandlung waren sowohl beim Abkühlen, als auch während der Rückumwandlung beim Aufheizen relativ geringe Wärmeströme verbunden. Anstelle eines direkten Überganges des Martensits in den Austenit war der Rückumwandlung ein weiterer DSC-Peak überlagert. Der erste Peak ließ sich eindeutig der Martensitumwandlung in die R-Phase (B19' \rightarrow R) zuordnen. Der zweite, annähernd symmetrische Peak war beim Übergang der R-Phase in das Austenitgefüge (R \rightarrow B2) zu beobachten. Erneut wurde bei der R-Phasen-Umwandlung ein relativ breites Umwandlungsintervall (-11°C bis +18°C) festgestellt. Aufgrund der starken Überlagerung durch den R-Phasen-Peak konnte weder die Martensit-Starttemperatur M_s , noch die Austenit-Finishtemperatur A_f bestimmt werden. Bei der Martensitumwandlung konnten mit R_c^s (1°C) und M_f (-78°C) die den Umwandlungsbeginn bzw. das Umwandlungsende kennzeichnenden Temperaturen angegeben werden. Die Rückumwandlung in Austenit lief zwischen A_s (-50°C) und R_h^f (18°C) ab. Bei wiederholten Messungen ließen sich die Umwandlungstemperaturen reproduzierbar bestimmen.

4.2.3 Wärmebehandelte Ni₄₉Ti-Proben

Der Einfluß von Wärmebehandlungen auf die Umwandlungstemperaturen von Ni₄₉Ti wurde an Blechen untersucht, die bei 600°C und 900°C unter Luftabschluß gegläht wurden. Eine Stunde bei 600°C geglähte Ni₄₉Ti-Proben zeigten den in Bild 4.39 dargestellten Umwandlungsverlauf. Beim Abkühlen wandelte der Austenit im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ohne separaten R-Phasen-Peak direkt in Martensit um (B2 \rightarrow B19'). Die Umwandlungstemperaturen waren dabei mit $M_s = 77^\circ\text{C}$ und $M_f = 60^\circ\text{C}$ gegenüber dem Ausgangszustand deutlich angehoben (vergleiche Bild 4.33). Die Rückumwandlung in Austenit (B19' \rightarrow B2) erfolgte zwischen $A_s = 97^\circ\text{C}$ und $A_f = 119^\circ\text{C}$ ebenfalls bei deutlich erhöhten Temperaturen (Ausgangsmaterial: $A_s = 60^\circ\text{C}$, $A_f = 92^\circ\text{C}$). Die Austenitumwandlung zeigte eine Schulter auf der Tieftemperaturseite, so daß eine ungleichförmig ablaufender Übergang beobachtet wurde.

Bei 900°C mit einer Glühdauer von 24 Stunden wärmebehandelte Ni₄₉Ti-Proben zeigten die Umwandlungspeaks ebenfalls bei deutlich angehobenen Temperaturen, Bild 4.40. Die Martensitumwandlung erfolgte gegenüber der 600°C-Glühung in einem größeren Temperaturintervall zwischen $M_s = 80^\circ\text{C}$ und $M_f = 56^\circ\text{C}$, wobei an der Schulter auf der Tieftemperaturseite ein verzögertes Umwandlungsende zu erkennen war. Beim Aufheizen wurde ebenfalls ein breiteres Umwandlungsintervall zwischen $A_s = 88^\circ\text{C}$ und $A_f = 120^\circ\text{C}$ festgestellt. Der unsymmetrische Verlauf des Austenitpeaks (B19' \rightarrow B2) war hierbei noch ausgeprägter, als nach einer 600°C-Glühung.

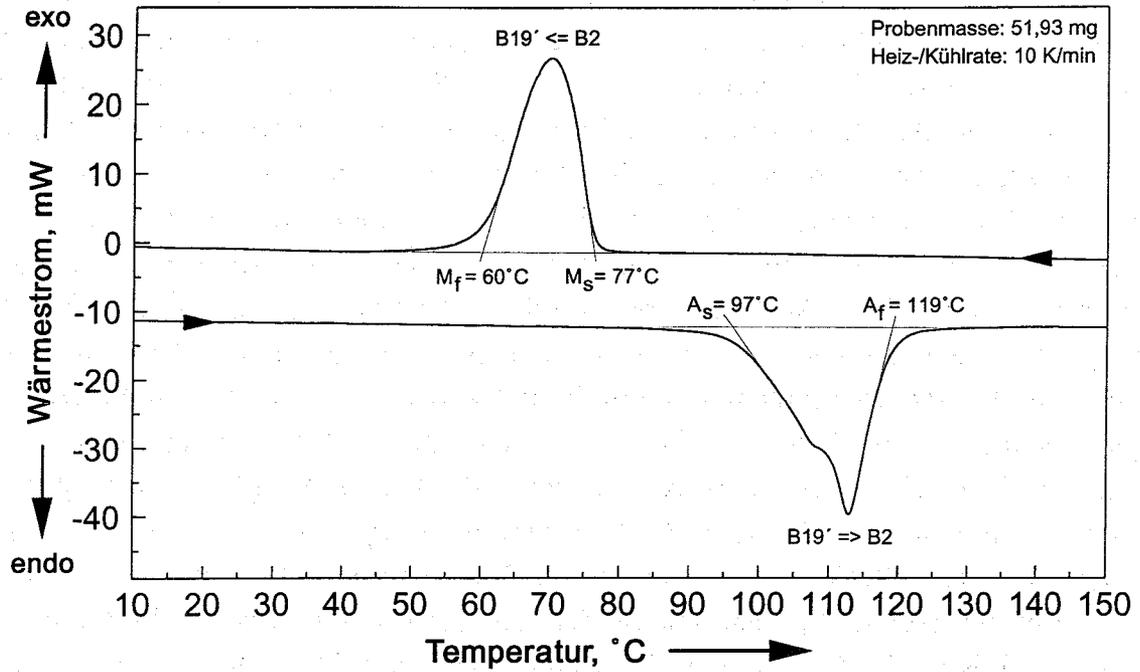


Bild 4.39: DSC-Kurve von Ni₄₉Ti nach einstündiger Glühung bei 600°C

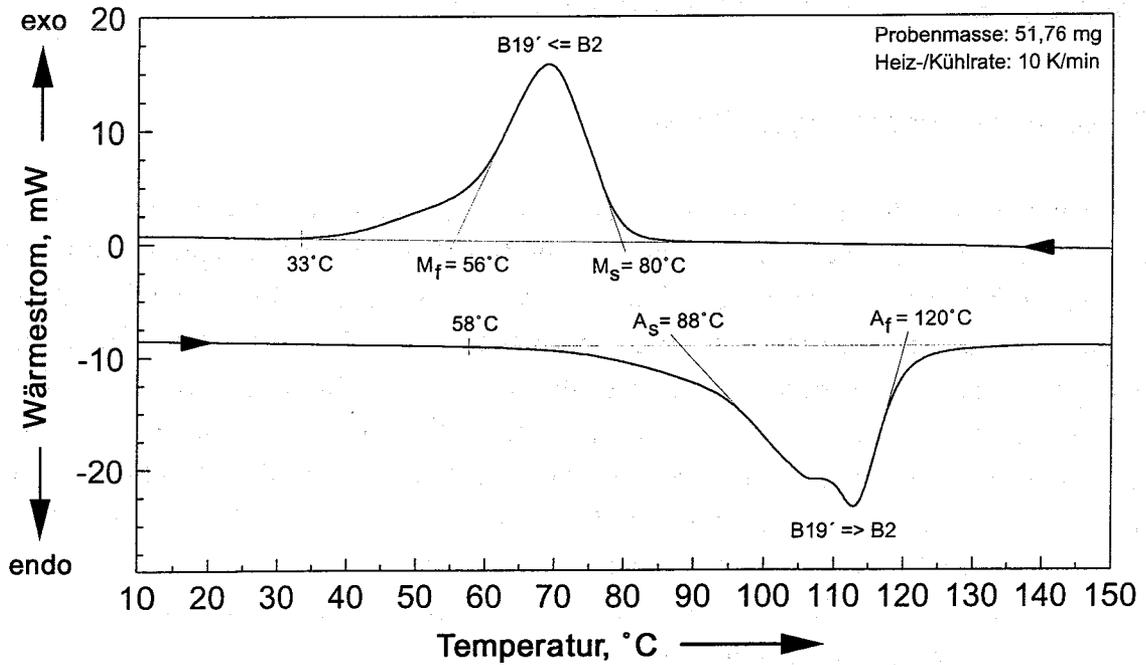


Bild 4.40: DSC-Kurve von Ni₄₉Ti nach 24-stündiger Glühung bei 900°C

4.3 Härte

4.3.1 Ausgangsmaterialien und lasergeschweißte Verbindungen

Die Vickershärte HV_{0,1} beider NiTi-Legierungen wurde bei Raumtemperatur durch punktuelle Messungen am 500 µm starken Ausgangsmaterial bestimmt, wobei Mittelwerte aus mindestens zehn Einzelmessungen angegeben wurden. Bei lasergeschweißten Blechen wurden aus nebeneinanderliegenden Meßpunkten Härteverläufe über die Fügezone aufgetragen. Die Ni₄₉Ti-Legierung zeigte im gewalzten Anlieferungszustand einen Härtewert von 345 HV_{0,1}, der nach der Wärmebehandlung zur Einstellung des Formgedächtniseffektes (25 min bei 400°C) auf einen Wert von 290 HV_{0,1} abfiel. Wurden die Proben mit eingestelltem Formgedächtnis lasergeschweißt, so war in der Fügezone keine signifikante Härteveränderung festzustellen, weshalb die Bestimmung einer Wärmeeinflußzone aus der Härtemessung nicht möglich war. In Bild 4.41 sind neben dem Härteverlauf über die Schweißnaht (fett ausgezogen) die Abmessungen der Schmelzzone, sowie die Härte des kaltverformten Anlieferungszustandes (durchgezogene Linie) schematisch angegeben. Wurden die Proben vor der Messung mit Kältespray auf ca. -40°C abgekühlt, so war nach erneuter Erwärmung auf Raumtemperatur ein niedrigeres Härteniveau (dünn ausgezogener Verlauf) zu beobachten. Trotz des geringeren Härtewertes (265 HV_{0,1}) war wiederum keine Veränderung des Härteverlaufs über die Fügezone festzustellen.

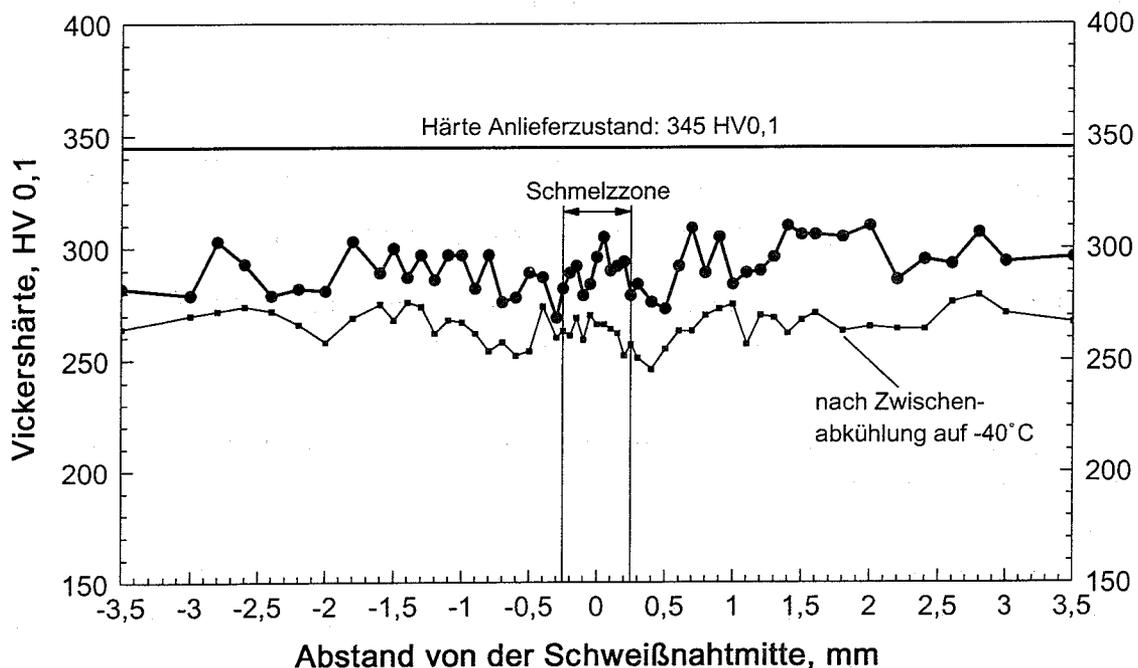


Bild 4.41: Härteverlauf über die Fügezone von Ni₄₉Ti-Verbindungen (Ausgangsmaterial, 25 min bei 400°C wärmebehandelt)

Aufgrund des ungewöhnlichen Härteverlaufes des konditionierten Materials mit eingestelltem Formgedächtniseffekt war ein Einfluß der Martensitumwandlung zu untersuchen. Daher wurden rein kaltverformte Bleche mit dem Laser verschweißt, die den

Formgedächtniseffekt nicht zeigten. An diesen Blechen wurde in einer ausgeprägten Wärmeeinflußzone ein Härteabfall im Vergleich zum kaltverformten Material (345 HV_{0,1}) gemessen, Bild 4.42. In der Schmelzzone wurde durchgehend ein Härtewert von 225 HV_{0,1} gemessen, der somit deutlich tiefer lag als im wärmebehandelten Blech mit einer Härte von 290 HV_{0,1} (nach Zwischenabkühlung auf -40°C: 265 HV_{0,1}). Die Abmessungen der Schmelzzone und der Wärmeeinflußzone konnten im Querschliff bei wiederholter Messung reproduzierbar mit 0,6 mm bzw. 2,5 mm angegeben werden. An Proben, die vor der Härtemessung bei Raumtemperatur auf -40°C abgekühlt worden waren, wurde kein verändertes Härteniveau festgestellt. Der Härteverlauf war hier mit dem direkt nach dem Laserprozeß auf Raumtemperatur abgekühlter Bleche identisch.

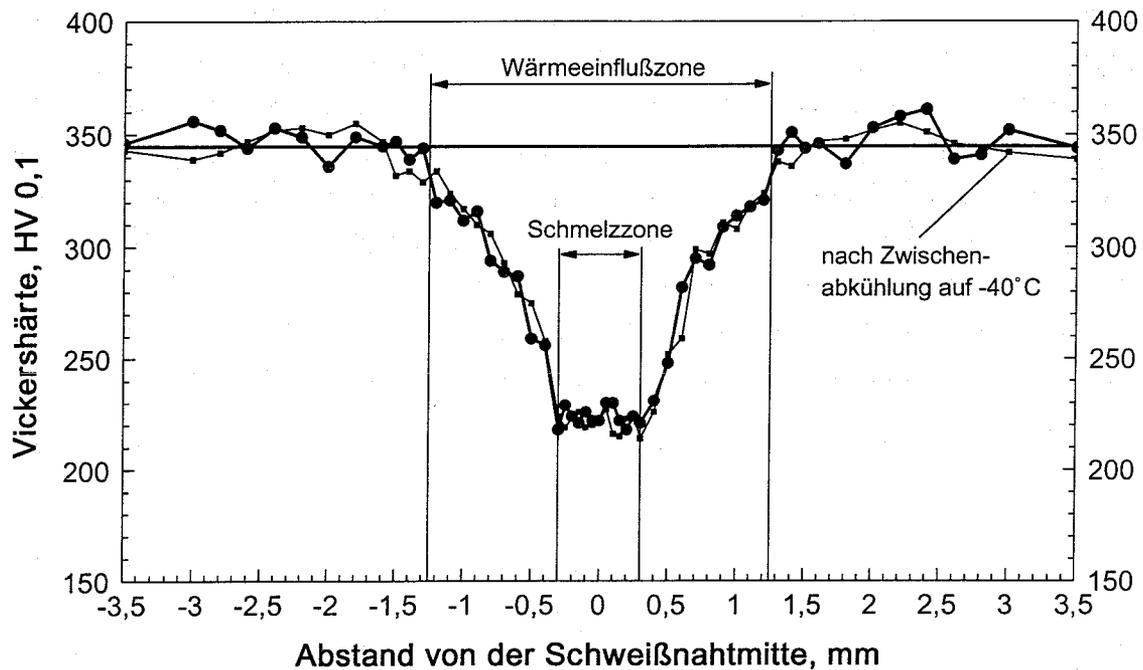


Bild 4.42: Härteverlauf über die Fügezone von Ni₄₉Ti-Verbindungen (kaltgewalzter Anlieferzustand)

An der Ni₅₁Ti-Legierung wurde im warmgewalzten Anlieferzustand eine Vickershärte von 350 HV_{0,1} gemessen, die nach der Glühung zur Einstellung des pseudoelastischen Plateaus (10 min bei 550°C) auf einen Wert von 315 HV_{0,1} abfiel. Nach der Konditionierungsglühung lasergeschweißte Bleche zeigten einen sehr steilen Abfall vom Härtewert des Grundmaterials (315 HV_{0,1}) auf die Härte des Schweißgefüges (250 HV_{0,1}), Bild 4.43. Neben der Schmelzzone war ein ausgedehnter Übergangsbereich in einer wärmebeeinflussten Zone nicht feststellbar. Wurden die Bleche vor der Härtemessung auf -40°C abgekühlt, so war nach Erwärmung auf Raumtemperatur keine Veränderung der Härtewerte zu beobachten. Der Härteverlauf war dann mit dem Verlauf der Proben identisch, die nach dem Schweißen auf Raumtemperatur gehalten wurden.

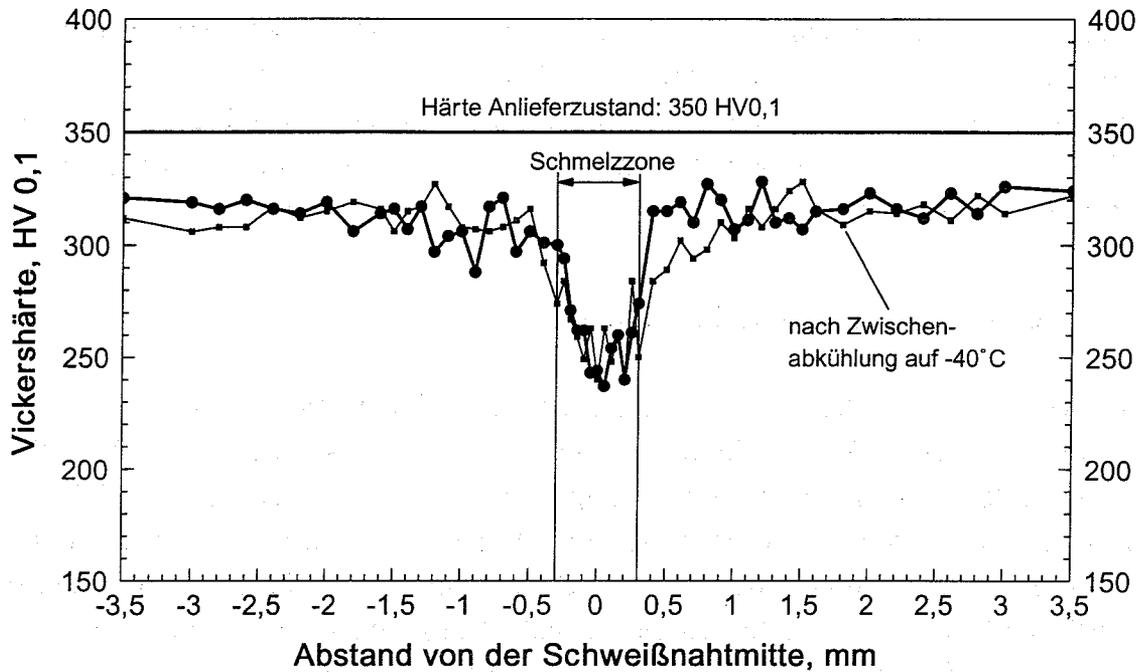


Bild 4.43: Härteverlauf über die Fügezone von Ni₅₁Ti-Verbindungen (Ausgangsmaterial, 10 min bei 550°C wärmebehandelt)

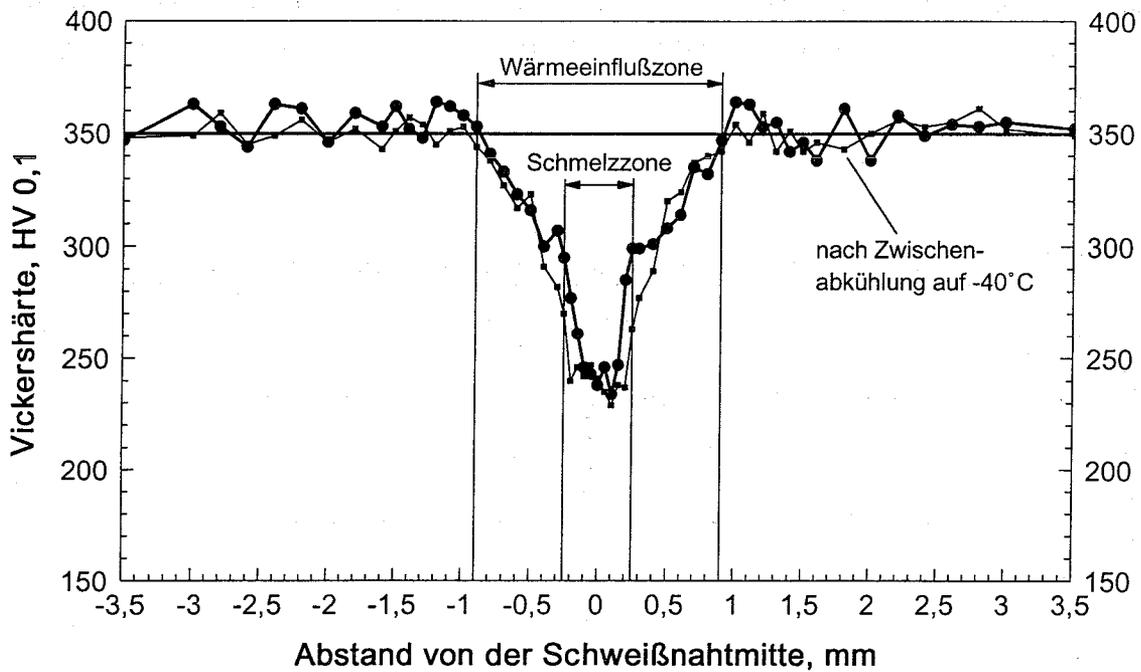


Bild 4.44: Härteverlauf über die Fügezone von Ni₅₁Ti-Verbindungen (warmgewalzter Anlieferungszustand)

Da anhand der Härtemessungen keine Wärmeeinflusszone zu bestimmen war, wurden auch Ni₅₁Ti-Bleche im Anlieferungszustand verschweißt. Im warmgewalzten Grundmaterial mit einer Härte von 350 HV_{0,1} wurde ein ausgeprägter Härteabfall in der wärmebeeinflussten Zone beobachtet, Bild 4.44. Die Härte des Schweißgutes entsprach mit 245 HV_{0,1} dem Wert, der an konditionierten Proben (10 min bei 550°C wärmebehandelt) bestimmt wurde. Die Breite der Wärmeeinflusszone war in Ni₅₁Ti-Verbindungen mit ca. 1,8 mm geringer, als an

verschweißten Ni₄₉Ti-Blechen (ca. 2,5 mm, vergleiche Bild 4.42) festzustellen war. Unmittelbar neben der Schweißnaht wurde ein Härtewert von ca. 310 HV_{0,1} bestimmt, der kontinuierlich auf den Wert des nicht beeinflussten Grundmaterials anstieg. Nach Abkühlen auf -40°C erneut auf Raumtemperatur erwärmte Proben zeigten keine Veränderung der Härtewerte im Grundmaterial oder in der Fügezone.

4.3.2 Wärmebehandelte Ni₄₉Ti-Verbindungen

Verschweißte Ni₄₉Ti-Bleche wurden unter Luftabschluß bei 600°C, 900°C und 1010°C geglüht (siehe Kapitel 4.1.3). An diesen Blechen wurde die Vickershärte HV_{0,1} im Grundmaterial und in der Fügezone bestimmt. In Bild 4.45 wurden zur besseren Übersicht die aus den Härteverläufen berechneten Mittelwerte aufgetragen. Das Härteniveau, das direkt nach dem Laserprozeß ohne anschließende Wärmebehandlung am selben Material gemessen wurde (290 HV_{0,1}), ist ebenfalls eingezeichnet. Unmittelbar neben der Schmelzzone (Abstand: 0,1 mm) war bereits die Härte des rekristallisierten Grundmaterials festzustellen, so daß sich eine sprungartige Änderung von der Fügezone zum Grundmaterial ergab. Bei der Interpretation einzelner Härtewerte sollte beachtet werden, daß eine Meßgenauigkeit von etwa ±10 HV_{0,1} besteht. Aufgrund der Mittelwertbildung aus mindestens 10 Einzelwerten wurden jedoch Härteunterschiede von ca. 10 HV_{0,1} als signifikant angesehen.

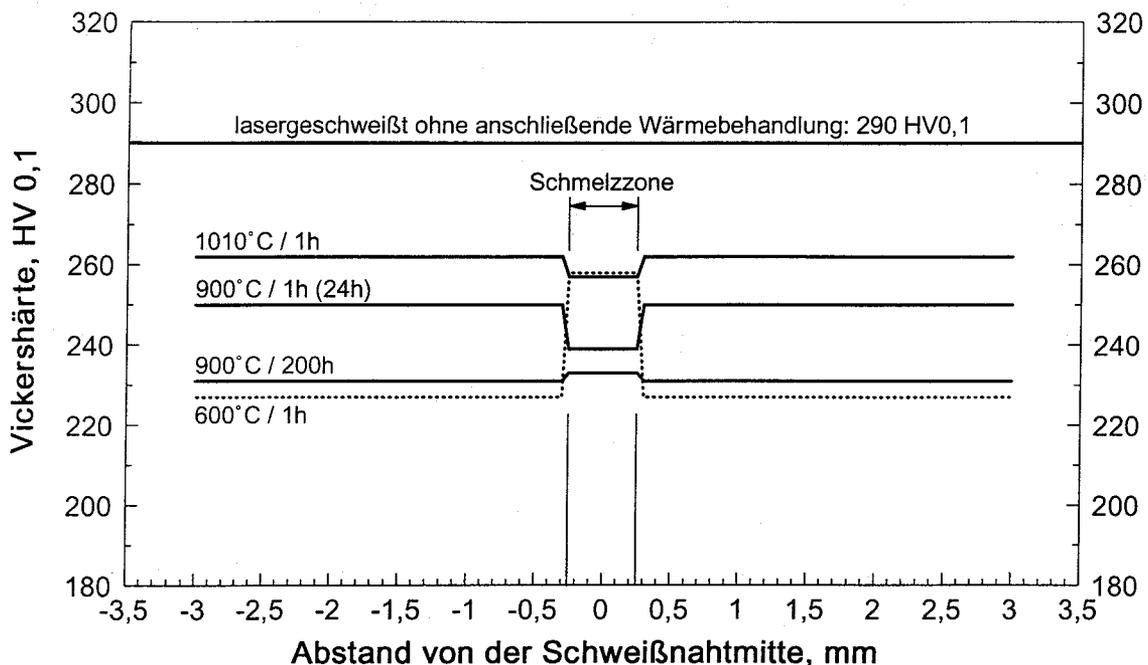


Bild 4.45: Härte wärmebehandelter Ni₄₉Ti-Verbindungen

Bei 900°C geglühte Proben zeigten mit zunehmender Glühdauer einen signifikanten Härteabfall sowohl im Grundmaterial als auch im Schweißgut. Nach 24-stündiger Glühung war das Härteniveau gegenüber der einstündigen Glühung im Grundmaterial um weniger als

10 HV0,1 erniedrigt, in der Schmelzzone war der Härteabfall ebenfalls gering. Dieser Härteverlauf wurde daher nicht eingezeichnet und im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem der einstündig geglühten Probe gleichgesetzt. Nach einer Glühzeit von 200 Stunden fiel die Härte im Grundmaterial gegenüber der einstündig geglühten Probe von 250 HV0,1 auf 230 HV0,1 ab, die Härte des Schweißgefüges wurde leicht von 240 HV0,1 auf 230 HV0,1 reduziert.

Besonders auffällig war der Härteverlauf der bei 600°C eine Stunde wärmebehandelten Probe. Die Härte des Grundmaterials lag mit 225 HV0,1 deutlich tiefer als nach einstündiger Glühung bei 900°C (250 HV0,1). Dagegen lag im Schweißgut mit 260 HV0,1 eine vergleichsweise hohe Härte vor, die bei den anderen Wärmebehandlungen nicht beobachtet wurde. Nach einstündiger Wärmebehandlung bei 1010°C wurde im Grundmaterial eine Härte von 260 HV0,1 festgestellt. Im Schweißgefüge wurde fast die selbe Härte wie im Grundmaterial gemessen, obwohl nach einstündiger Glühung bei 900°C bereits ein deutlich niedrigeres Niveau (240 HV0,1) erreicht worden war.

4.4 Spannungs-Dehnungsverhalten im Zugversuch

4.4.1 Ausgangsmaterialien

Das Deformationsverhalten der Ni₄₉Ti-Legierung wurde an 500 µm starken Blechen im Martensit und Austenit, sowie im pseudoelastischen Gefügestand untersucht, Bild 4.46. Die bei Raumtemperatur martensitische Legierung zeigte bei 20°C bis zu einer Streckgrenze von 100 MPa eine linear elastische Deformation mit einem E-Modul von ca. 40 GPa. Durch Deformation des Zwillingsgefüges wurde bis zu einer Totaldehnung von 8 % (Wendepunkt der σ/ϵ -Kurve) das sogenannte "Martensitplateau" ¹⁾ gebildet. Mit zunehmender Proben-
dehnung war dabei ein steigender Energiebetrag für die Zwillingsdeformation aufzuwenden. Der zwillingsfreie Martensit verformte bis zu einer Streckgrenze von 700 MPa elastisch, bevor eine plastische Deformation durch Versetzungsgleiten einsetzte. Die Probeneinschnürung war bis zum Erreichen der Zugfestigkeit von 1213 MPa homogen über die Meßlänge verteilt. Der anschließende Nennspannungsabfall wurde durch eine lokal begrenzte Bruchdehnung verursacht. Die Proben versagten bei einer Totaldehnung von 28 %.

Bei temperaturabhängigen Versuchen wurde eine M_d -Temperatur von 195°C ermittelt, oberhalb der das Gefüge stabil austenitisch vorliegt, ohne spannungsinduziert in Martensit umzuwandeln. Der Austenit verformte bei 200°C elastisch mit einem E-Modul von ca. 70 GPa bis zu einer Streckgrenze von 620 MPa. Die Zugfestigkeit lag mit 1060 MPa ebenso wie die Bruchdehnung von 20 % etwas niedriger als die des martensitischen Gefüges.

Im Temperaturbereich zwischen 100°C und 180°C war eine spannungsinduzierte Martensitumwandlung der austenitischen Proben zu beobachten. Bei einer Temperatur von 120°C

¹⁾ Diese Bezeichnung ist in der Literatur üblich, obwohl der ansteigende Kurvenverlauf des Martensits von einem wahren Plateau abweicht [15, 16, 18, 21].

wurde eine Plateauspannung von 690 MPa erreicht, die zur Martensitbildung benötigten Spannungen stiegen mit zunehmender Prüftemperatur an. Oberhalb 140°C lief die pseudoelastische Umwandlung aufgrund des zunehmend stabileren Austenits nicht mehr bei konstanter Spannung ab, so daß das Plateau degradierte.

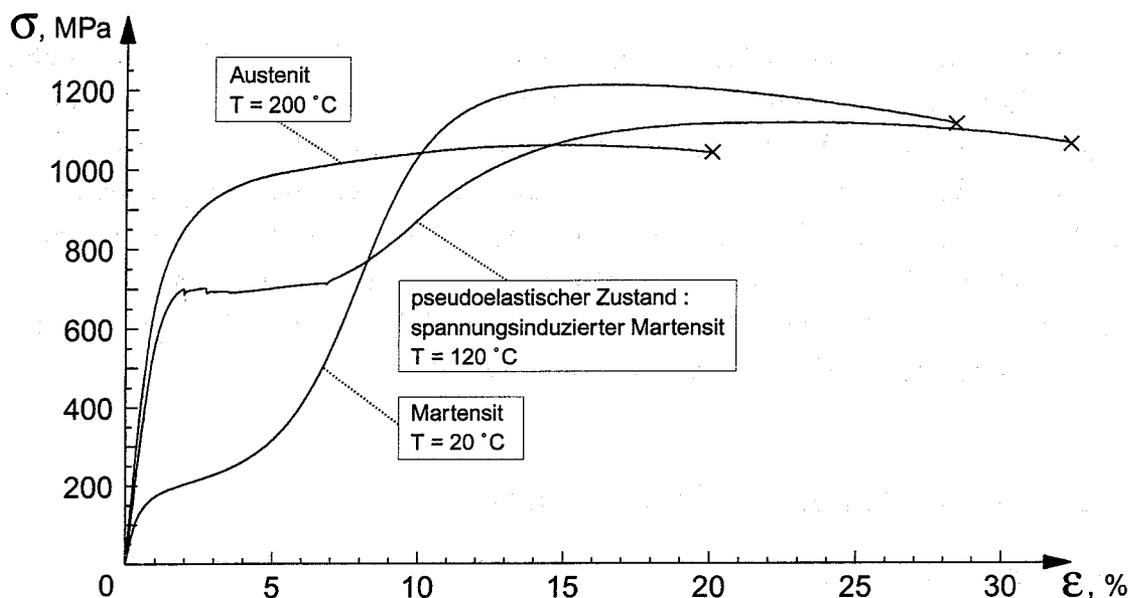


Bild 4.46: σ/ϵ -Kurven von Ni₄₉Ti (500 μm -Blech)

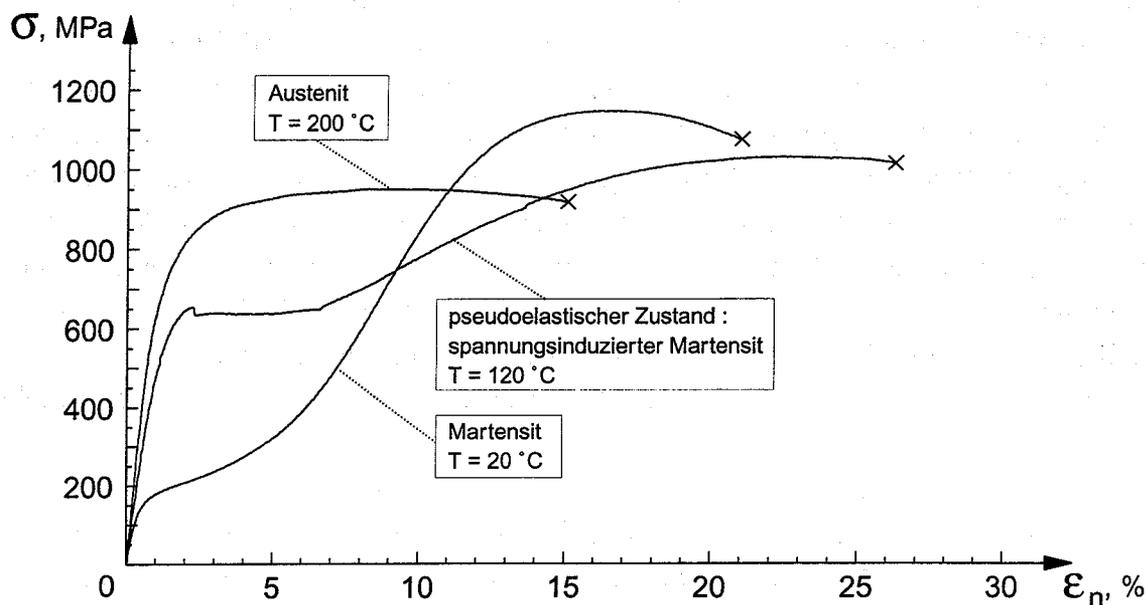


Bild 4.47: σ/ϵ -Kurven von Ni₄₉Ti (170 μm -Folie)

An 170 μm starken Folien des Ni₄₉Ti-Materials wurde prinzipiell das selbe Deformationsverhalten wie an 500 μm -Blechen beobachtet. Die 170 μm -Proben zeigten jedoch in allen Gefügeständen deutlich erniedrigte Spannungswerte. Ebenso wurden am Folienmaterial geringere Bruchdehnungen gemessen, was auf einen Dimensionseffekt

hinwies. Die σ/ϵ -Kurven des Ni₄₉Ti-Folienmaterials sind in Bild 4.47 für alle Gefügestände dargestellt. Aus dem gemessenen Maschinenweg wurde dabei eine auf die Meßlänge bezogene Dehnung ("normierte Dehnung" ϵ_n) angegeben.

Die Ni₅₁Ti-Legierung (500 μm -Bleche) zeigte bei Raumtemperatur ein typisches pseudoelastisches Verhalten, Bild 4.48. Bei 20°C verformte das austenitische Gefüge mit einem E-Modul von 70 GPa bis zu einer Spannung von ca. 400 MPa elastisch. Beim Erreichen der kritischen Schubspannung wandelte das Gefüge spannungsinduziert in Martensit um, wobei Umwandlungsdehnungen von 6 % bei fast konstanter Plateauspannung freigesetzt wurden. Der spannungsinduzierte Martensit war dann bis zu einer Totaldehnung von 7 % elastisch verformbar, bevor plastische Deformation einsetzte. In diesem Dehnungsbereich zeigte sich eine auffällige Unstetigkeit der σ/ϵ -Kurve. An 500 μm -Blechen wurde eine Zugfestigkeit von 1051 MPa bei einer Bruchdehnung von 29 % erreicht. Die Proben schnürten in der gesamten Meßlänge homogen ein (siehe Bild 4.25 rechts), so daß bis zur Versagensgrenze kein Nennspannungsabfall festgestellt wurde.

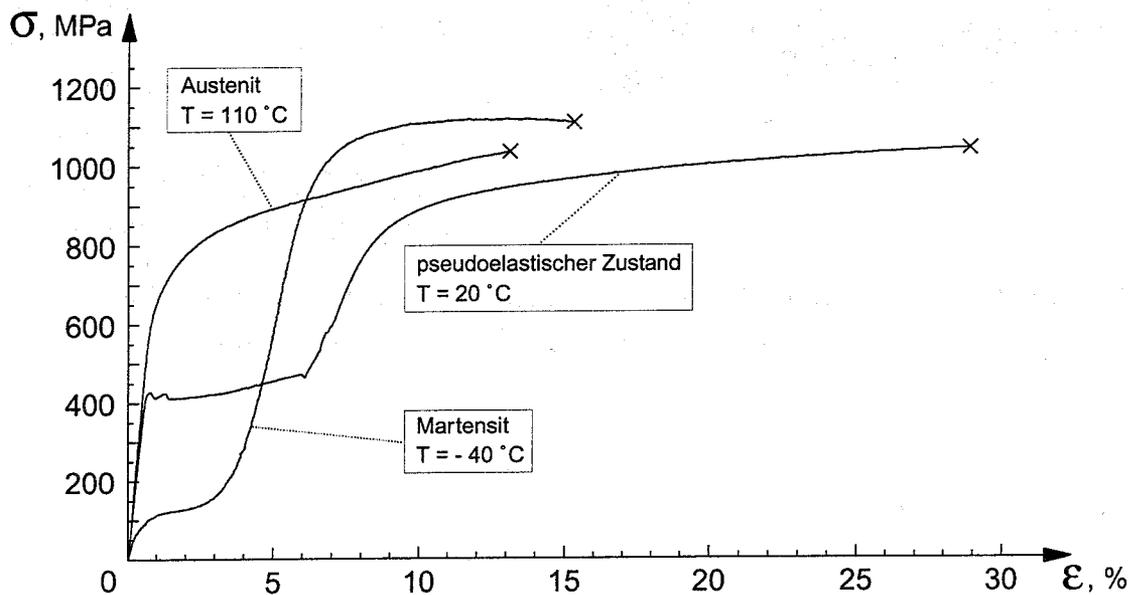


Bild 4.48: σ/ϵ -Kurven von Ni₅₁Ti (500 μm -Blech)

Für die Ni₅₁Ti-Legierung wurde eine M_d -Temperatur von 105°C bestimmt, so daß das austenitische Gefüge bei 110°C stabil ohne spannungsinduzierte Martensitbildung vorlag. Im Austenit wurden Zugfestigkeiten von 1025 MPa bei einer Bruchdehnung von 13 % gemessen, ohne daß eine lokale Brucheinschnürung festzustellen war. Bei einer Prüftemperatur von 110°C war der E-Modul mit ca. 75 GPa geringfügig höher, als bei Belastung im pseudoelastischen Zustand bei 20°C (ca. 70 GPa).

Aus den DSC-Messungen an Ni₅₁Ti war eine M_f -Temperatur von -81°C bekannt. Aufgrund der breiten Umwandlungshysterese begann die Rückumwandlung in Austenit jedoch erst bei einer Temperatur von -28°C, siehe Bild 4.35. Um Feindehnungsmessungen mit dem Ansetzwegaufnehmer durchführen zu können, wurden die Proben durch Abkühlen auf

-90°C in Martensit umgewandelt und nach Erwärmung auf -40°C im martensitischen Zustand geprüft. Der Martensit zeigte dabei eine sehr geringe Streckgrenze von 40 MPa, bevor die Zwillingsdeformation einsetzte. Plastische Deformation setzte bei einer Totaldehnung von 5,5 % ein, die bis zu einer Zugfestigkeit von 1120 MPa in der Meßlänge homogen vorlag. Eine lokale Einschnürung war bei weiterer Belastung der Proben bis zum Versagen bei 15 % zu beobachten.

An den pseudoelastischen Ni₅₁Ti-Zugproben wurde während der spannungsinduzierten Martensitbildung ein Oberflächenrelief beobachtet, das sich mit fortschreitender Umwandlung über die gesamte Meßlänge ausbreitete, Bild 4.49. Die geradlinige Umwandlungsfront war dabei in einem Winkel von 30° zur Zugachse geneigt und breitete sich von der Probenmitte über den Prüfquerschnitt aus.

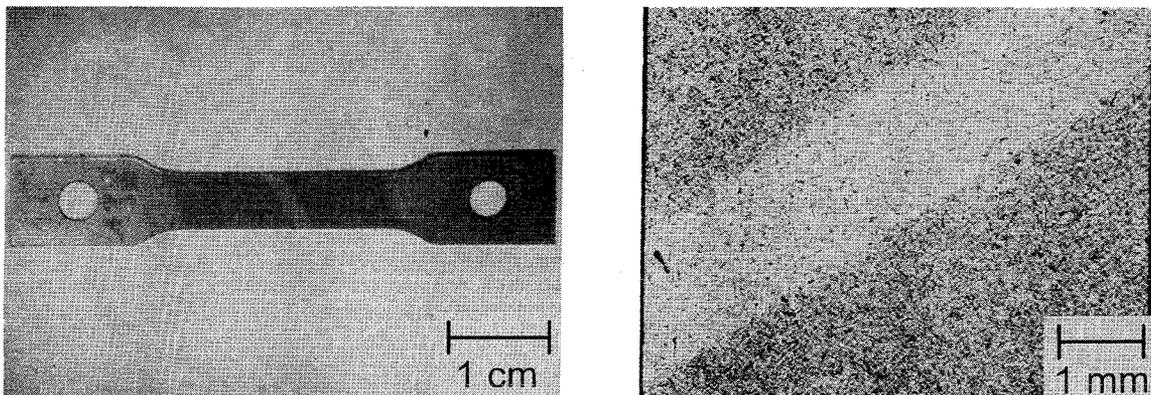


Bild 4.49: Oberflächenrelief bei der spannungsinduzierten Martensitbildung in Ni₅₁Ti
links: Zugprobe, rechts: Detail aus der Probenmitte

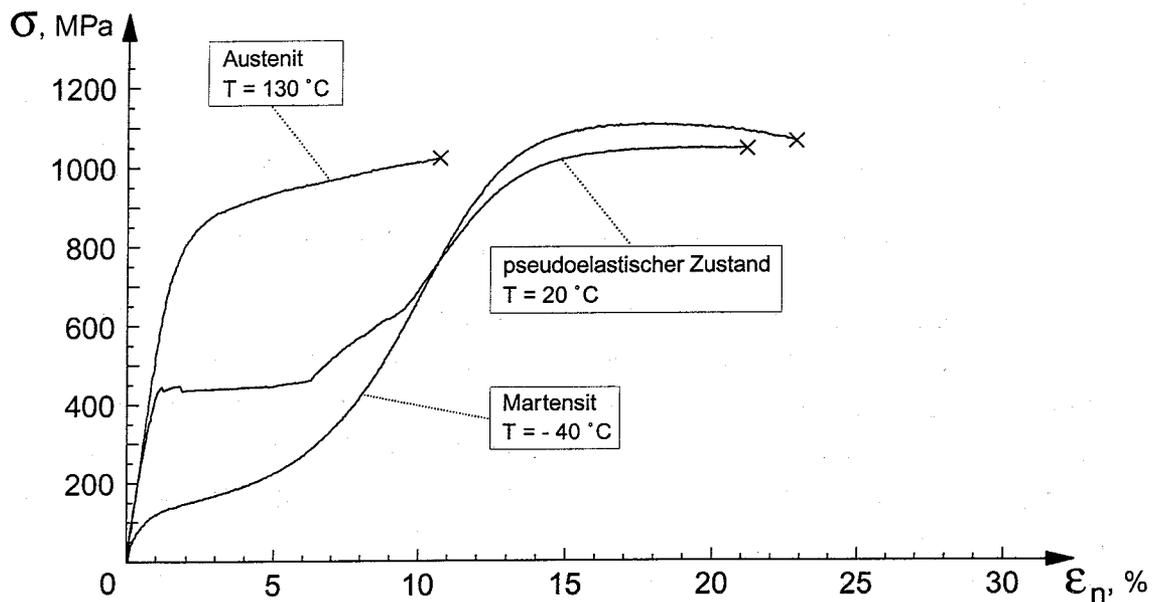


Bild 4.50: σ/ϵ -Kurven von Ni₅₁Ti (170 μm -Folie)

An Folien der Ni₅₁Ti-Legierung wurde ein gegenüber den Blechen veränderter Verlauf der σ/ϵ -Kurven beobachtet. Die 170 μm -Proben versagten deutlich früher als das Blechmaterial, so daß geringere Bruchdehnungen gemessen wurden. Die σ/ϵ -Kurven des pseudoelastischen Zustandes, des Martensits und des Austenits sind in Bild 4.50 wiedergegeben. Die Dehnung wurde für das Folienmaterial aus dem Maschinenweg berechnet und als "normierte Dehnung" ϵ_n aufgetragen. Auffällig war die schon an den 500 μm -Blechen feststellbare Unstetigkeit des Kurvenverlaufs (bei 20°C) im Anschluß an das pseudoelastische Plateau.

4.4.2 Lasergeschweißte Verbindungen

Die Festigkeit lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Verbindungen wurde an 500 μm starken Proben in allen Gefügeständen im Zugversuch ermittelt, Bild 4.51. Die statistischen Angaben beziehen sich jeweils auf die Martensitkurve der Ni₄₉Ti-Verbindungen. Bei 20°C zeigte das Martensitgefüge Zugfestigkeiten von 604 MPa mit einer Standardabweichung von ± 22 MPa (Statistik aus 10 Versuchen). Die Dehnungen lagen bei 7,0 % ($\pm 0,2$ %), wobei keine wahre plastische Deformation in das Schweißgut eingeleitet werden konnte. Trotz spröden Versagens in der Schweißnahtmitte (siehe Bild 4.27) konnten jedoch erhebliche Dehnungswerte aufgrund der martensitischen Zwillingsverformung erreicht werden. Als Bestwert wurde eine Zugfestigkeit von 627 MPa bei einer Bruchdehnung von 7,2 % gemessen. Austenitische Schweißverbindungen zeigten bei 200°C die selbe Versagensgrenze wie bei 90°C spannungsinduziert in Martensit umwandelnde Proben. Im pseudoelastischen Zustand war bei 90°C eine Plateauspannung von 460 MPa zur Martensitumwandlung erforderlich.

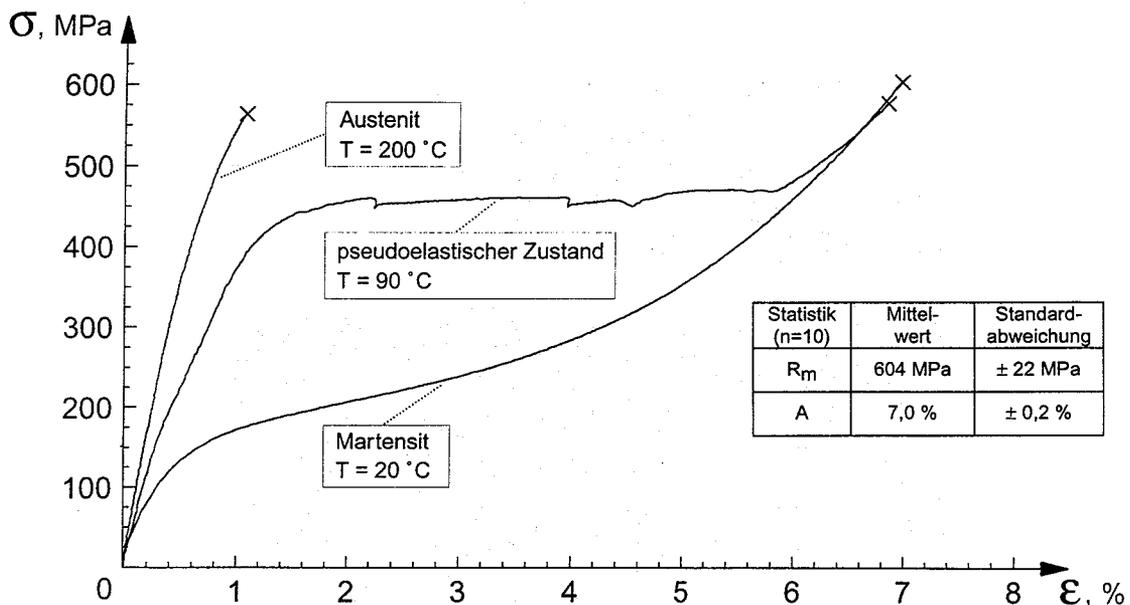


Bild 4.51: σ/ϵ -Kurven lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Verbindungen (500 μm -Blech)

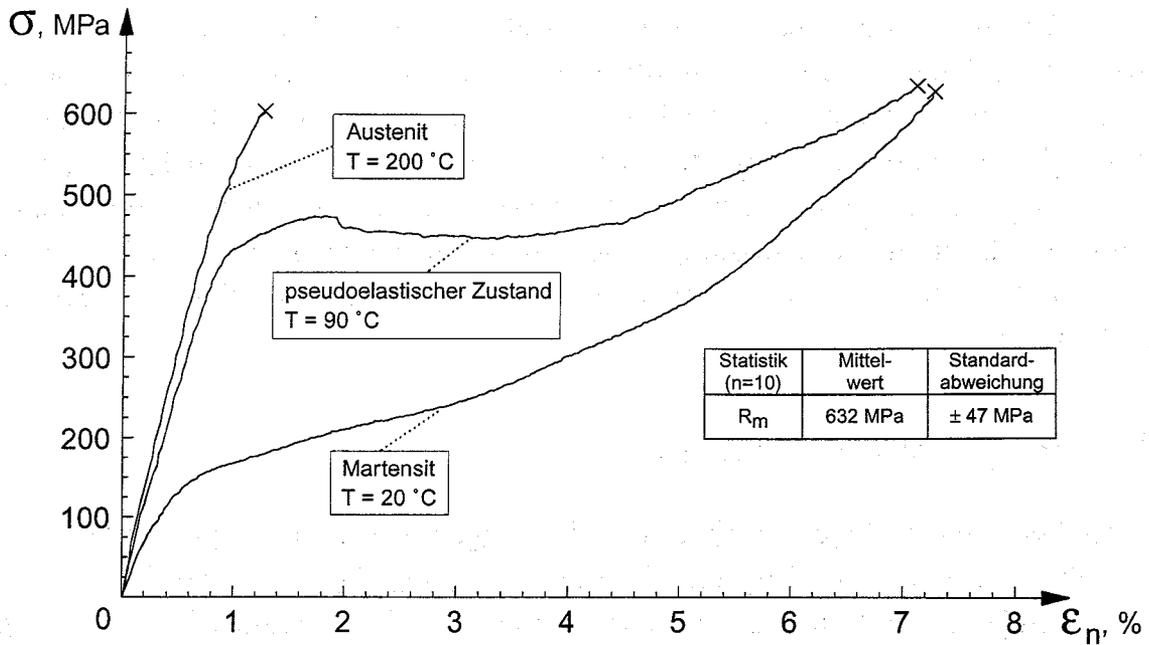


Bild 4.52: σ/ϵ -Kurven lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Verbindungen (170 μm -Folie)

An lasergeschweißten Folien (Stärke: 170 μm) der Ni₄₉Ti-Legierung wurde prinzipiell das selbe Deformationsverhalten wie an 500 μm -Blechen beobachtet, **Bild 4.52**. Die erreichbaren Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen waren dagegen beim Folienmaterial in allen Gefügeständen signifikant größer. An martensitischen Verbindungen wurde bei 20°C eine Zugfestigkeit von 632 MPa bei einer Standardabweichung von ± 47 MPa ermittelt. Wie schon in der Blechabmessung war die Einleitung plastischer Deformation an den geschweißten Proben in keinem der Gefügestände möglich. Als Dehnungswerte wurden im Diagramm aus dem Maschinenweg berechnete, "normierte Dehnungen" ϵ_n angegeben.

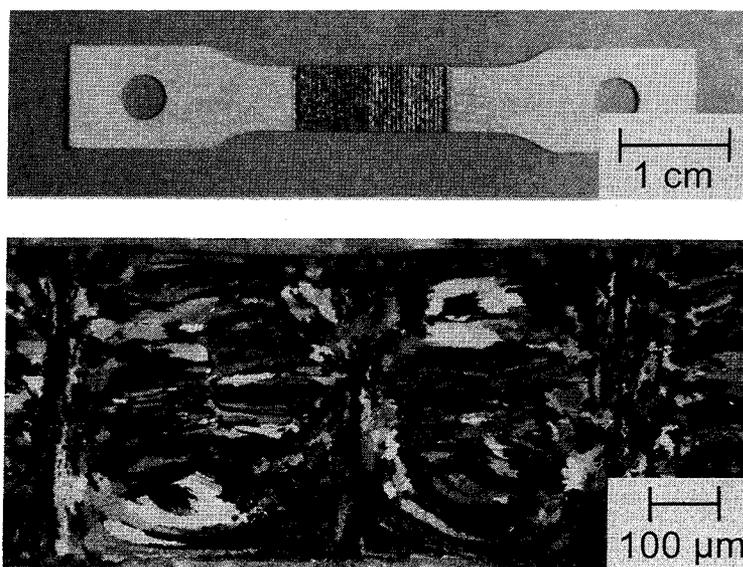


Bild 4.53: In der Meßlänge vollständig umgeschmolzene Zugprobe
oben: Aufsicht, unten: Schliff durch das Schweißgefüge

An 500 μm -Blechen, die in der Meßlänge mit dem Laser unter Schweißbedingungen vollständig umgeschmolzen wurden, konnte das Deformationsverhalten des Schweißgefüges ermittelt werden. Bild 4.53 zeigt die verwendeten Zugproben und einen Querschliff durch die nebeneinander liegenden, sich vollständig überdeckenden Schweißbahnen.

Die σ/ϵ -Kurven des nicht verschweißten Ausgangsmaterials, der lasergeschweißten Verbindungen und des vollständig umgeschmolzenen Materials sind in Bild 4.54 zusammengestellt. Bis auf die wesentlich größere Bruchdehnung des massiven Materials waren die Kurvenverläufe im Rahmen der Streuung von aufgrund der Zwillingsdeformation gedehnten Proben deckungsgleich. Die lasergeschweißten Verbindungen und das vollständig umgeschmolzene Schweißgut zeigten also das selbe Deformationsverhalten wie das Ausgangsmaterial. Das frühe Versagen vollständig umgeschmolzener Proben kann durch die starke Kerbwirkung nebeneinander liegender Schweißnähte erklärt werden.

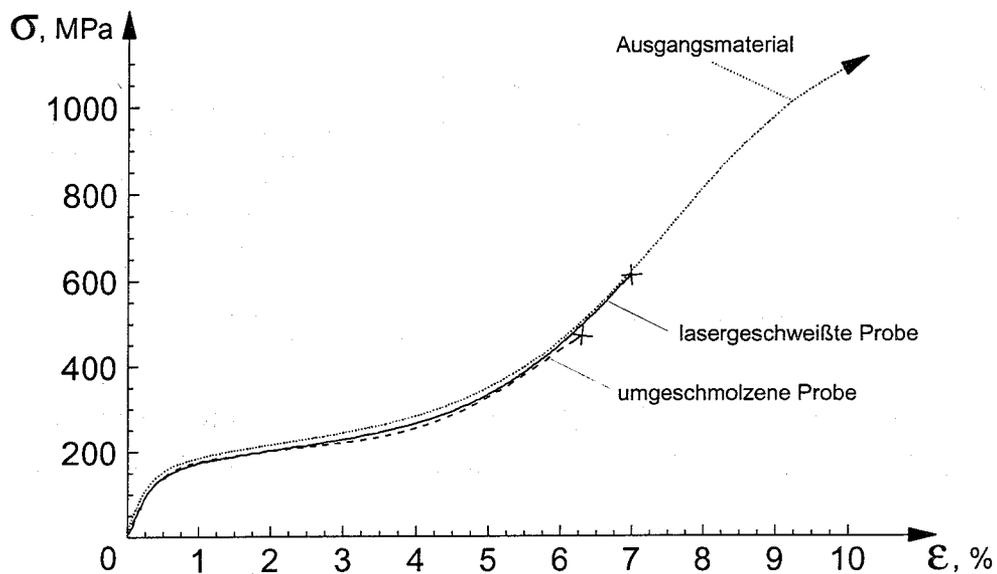


Bild 4.54: Deformationsverhalten des Ausgangsmaterials, lasergeschweißter Verbindungen und des umgeschmolzenen Gefüges von Ni_{49}Ti (Prüftemperatur: 20°C, Martensit)

Wurden die 500 μm -Bleche unter einem Winkel von 25° bzw. 45° zur Zugachse verschweißt, so war eine deutliche Bruchverzweigung von der Schweißnaht ins Grundmaterial zu erkennen. Unter 45° zur Zugrichtung verschweißte Verbindungen zeigten Festigkeiten von maximal 698 MPa bei einer Bruchdehnung von 7,5 %. Bei wiederholten Versuchen streuten die Versagensspannungen stark, so daß gegenüber senkrecht zur Zugachse verschweißten Proben kein nennenswerter Festigkeitsgewinn erzielt wurde. Auch an Verbindungen, deren Oberfläche zur Verminderung der Kerbwirkung durch den Nahtrückfall abgeschliffen wurde, war kein Festigkeitsanstieg zu erreichen.

Im Gegensatz dazu wurde an Ni_{49}Ti -Blechen, die unter Vorwärmung bei 130°C im Austenitgebiet verschweißt wurden, ein signifikanter Festigkeitsanstieg gegenüber bei Raumtemperatur (im martensitischen Zustand) gefügten Proben beobachtet. Unter Vorwärmung geschweißte 500 μm -Bleche zeigten bei einer Prüftemperatur von 20°C

Zugfestigkeiten von 648 MPa mit einer Standardabweichung von ± 48 MPa, Bild 4.55. An einigen Verbindungen wurden Zugfestigkeiten von über 700 MPa ermittelt, der Bestwert lag bei 743 MPa mit einer Bruchdehnung von 7,9 %. Aus dem Kurvenverlauf dieser Proben war eine beginnende plastische Deformation ebenso zu erkennen, wie an der Brucheinschnürung im Schweißgut. Im Rahmen der Streuung war das Deformationsverhalten im Bereich der Zwillingsverformung mit dem martensitisch verschweißter Bleche identisch. Nur wenige Proben zeigten, wie im Bild angegeben, ein geringfügig weiches Verhalten.

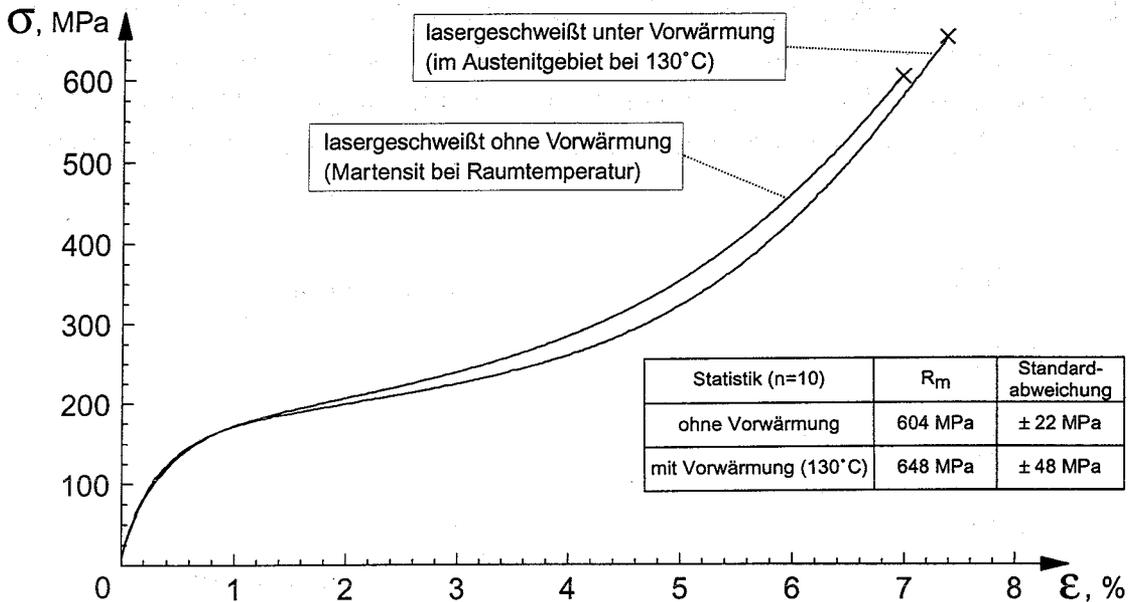


Bild 4.55: σ/ϵ -Kurven von Ni₄₉Ti-Verbindungen, die bei Raumtemperatur (Martensit) bzw. nach Vorwärmung auf 130°C (Austenit) verschweißt wurden (Prüf­temperatur: 20°C)

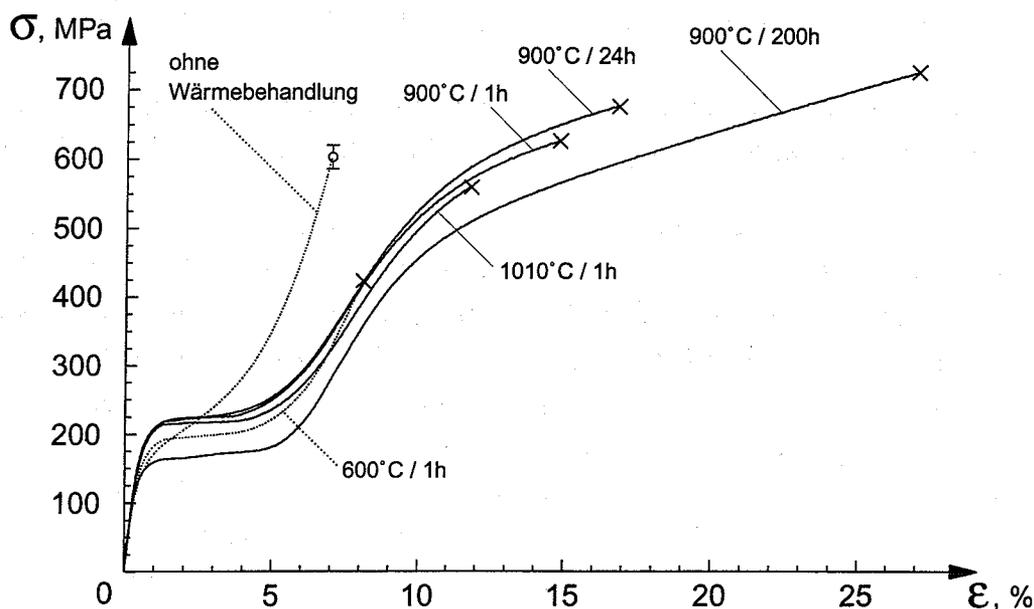


Bild 4.56: σ/ϵ -Kurven wärmebehandelter Ni₄₉Ti-Verbindungen (Prüf­temperatur: 20°C)

Verschiedenartig wärmebehandelte Schweißverbindungen der Ni₄₉Ti-Legierung wurden im martensitischen Zustand bei 20°C im Zugversuch geprüft. Die σ/ϵ -Kurven der geglühten 500 μm -Bleche sind in Bild 4.56 der von unbehandelten Schweißnähten gegenübergestellt. Deren σ/ϵ -Verlauf erscheint im Diagramm aufgrund der weiten Skalierung der ϵ -Achse gestaucht, die Standardabweichung wurde in einem Streubalken angegeben. Gegenüber den nicht wärmebehandelten Proben war die Zugfestigkeit nach einstündiger Glühung bei 1010°C und besonders deutlich bei 600°C vermindert. An den bei 900°C wärmebehandelten Verbindungen war dagegen mit zunehmender Glühdauer ein Festigkeitsanstieg zu beobachten. Bei sämtlichen wärmebehandelten Proben wurde ein verändertes Umwandlungsverhalten bei der spannungsinduzierten Martensitbildung festgestellt. Die Proben konnten bei fast konstanten Plateauspannungen verformt werden, ohne deutlich ansteigende Prüfkräfte zu erfordern. Auffällig war die reduzierte Plateauspannung und das weichere Verhalten nach einstündiger Glühung bei 600°C und nach einer 200-stündigen Wärmebehandlung bei 900°C. Mit Ausnahme der bei 600°C geglühte Probe zeigten alle wärmebehandelten Verbindungen eine ausgeprägte plastische Deformation.

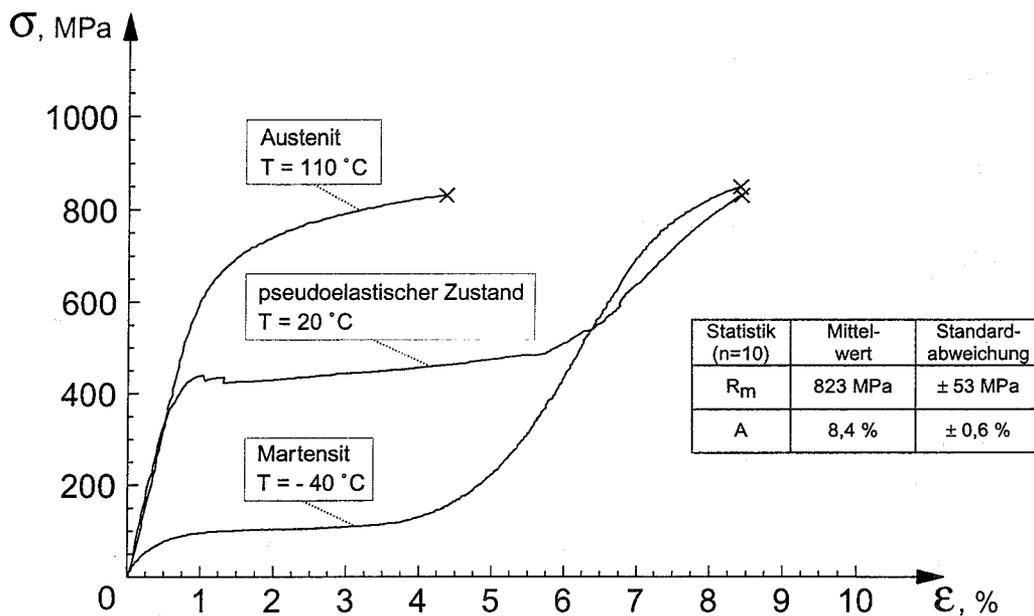


Bild 4.57: σ/ϵ -Kurven lasergeschweißter Ni₅₁Ti-Verbindungen (500 μm -Blech)

Lasergeschweißte Ni₅₁Ti-Verbindungen (500 μm -Bleche) zeigten in Abhängigkeit von der Prüftemperatur die in Bild 4.57 dargestellten σ/ϵ -Verläufe. Die statistischen Angaben beziehen sich jeweils auf den pseudoelastischen Zustand der Ni₅₁Ti-Verbindungen bei 20°C. Hierbei wandelten die Verbindungen spannungsinduziert vom austenitischen Gefüge in Martensit um. An den pseudoelastischen Proben wurde eine Zugfestigkeit von 823 MPa mit einer Standardabweichung von ± 53 MPa (Statistik aus 10 Versuchen) ermittelt. Die lasergeschweißten Verbindungen versagten bei einer Bruchdehnung von 8,4 % ($\pm 0,6$ %), bei Dehnungsbeträgen über 7 % wurde dabei plastische Verformung erreicht. Als Bestwert wurde an geschweißten Ni₅₁Ti-Proben eine Zugfestigkeit von 907 MPa und eine Bruchdehnung von 9,3 % gemessen. Bei einer Temperatur von 110°C waren die Verbindungen

stabil austenitisch und zeigten mit über 800 MPa die selbe Versagensspannung wie im martensitischen Zustand bei -40°C . Die geringe Streckgrenze der martensitischen Verbindungen war mit 40 MPa gleich der von massiven Proben. An den geschweißten Ni_{51}Ti -Blechen wurde in allen Gefügeständen ausgeprägte plastische Verformung beobachtet.

Wurde die Ni_{51}Ti -Legierung in Folienstärke mit dem Laser verschweißt, so zeigten die $170\ \mu\text{m}$ starken Proben eine deutlich größere Streuung der Zugfestigkeit wie in der $500\ \mu\text{m}$ -Stärke. Aus 10 Versuchen wurde bei 20°C (pseudoelastischer Zustand) mit 779 MPa ein geringerer Mittelwert bestimmt. Der beste Zugfestigkeitswert erreichte jedoch mit 897 MPa beinahe den von geschweißten $500\ \mu\text{m}$ -Blechen (907 MPa). In Bild 4.58 sind die σ/ε -Kurven lasergeschweißter $170\ \mu\text{m}$ -Folien dargestellt, wobei die aus dem Maschinenweg berechnete "normierte Dehnung" ε_n aufgetragen wurde. In allen Gefügeständen wurde wie schon beim Blechmaterial eine deutliche plastische Deformation der Verbindungen beobachtet.

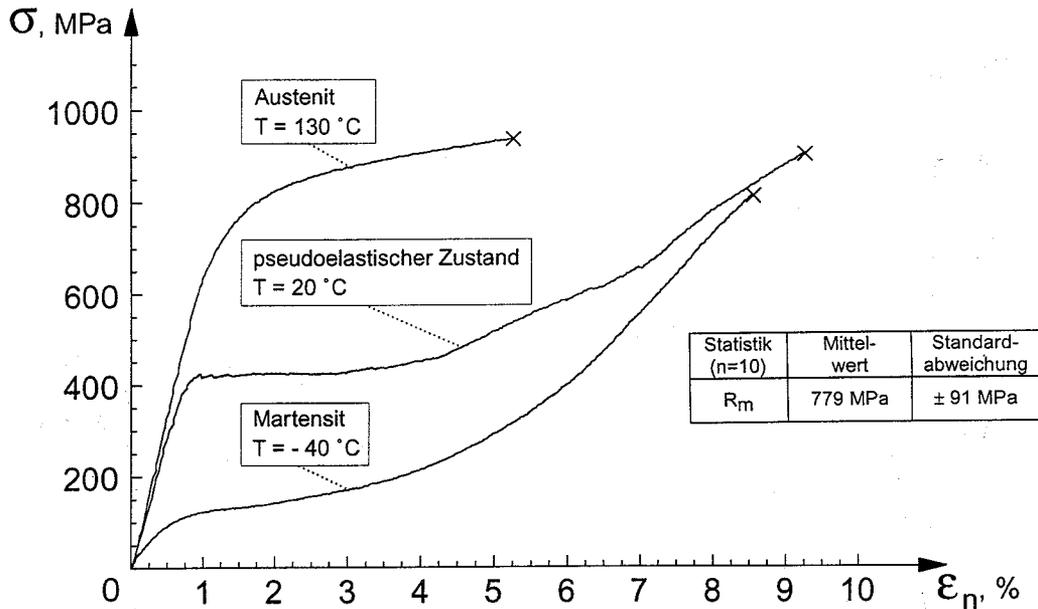


Bild 4.58: σ/ε -Kurven lasergeschweißter Ni_{51}Ti -Verbindungen ($170\ \mu\text{m}$ -Folie)

Das Deformationsverhalten des Ni_{51}Ti -Schweißgefüges wurde an $500\ \mu\text{m}$ -Blechen bestimmt, die in der Meßlänge unter Schweißbedingungen mit dem Laser vollständig umgeschmolzen wurden. Bild 4.59 zeigt die σ/ε -Kurven des massiven Ausgangsmaterials, lasergeschweißter Proben und des vollständig umgeschmolzenen Materials. Abgesehen von der größeren Bruchdehnung war der Kurvenverlauf des Ausgangsmaterials mit dem der lasergeschweißten Probe fast deckungsgleich. Das Schweißgefüge zeigte dagegen mit ca. 220 MPa eine wesentlich geringere Plateauspannung für die spannungsinduzierte Martensitbildung. Der weitere Kurvenverlauf belegte eine deutlich geringere Verfestigung des Schweißgutes, sowie eine ausgeprägte plastische Verformung. Das frühe Versagen vollständig umgeschmolzener Proben wurde auf die starke Kerbwirkung der nebeneinanderliegenden Schweißnähte zurückgeführt.

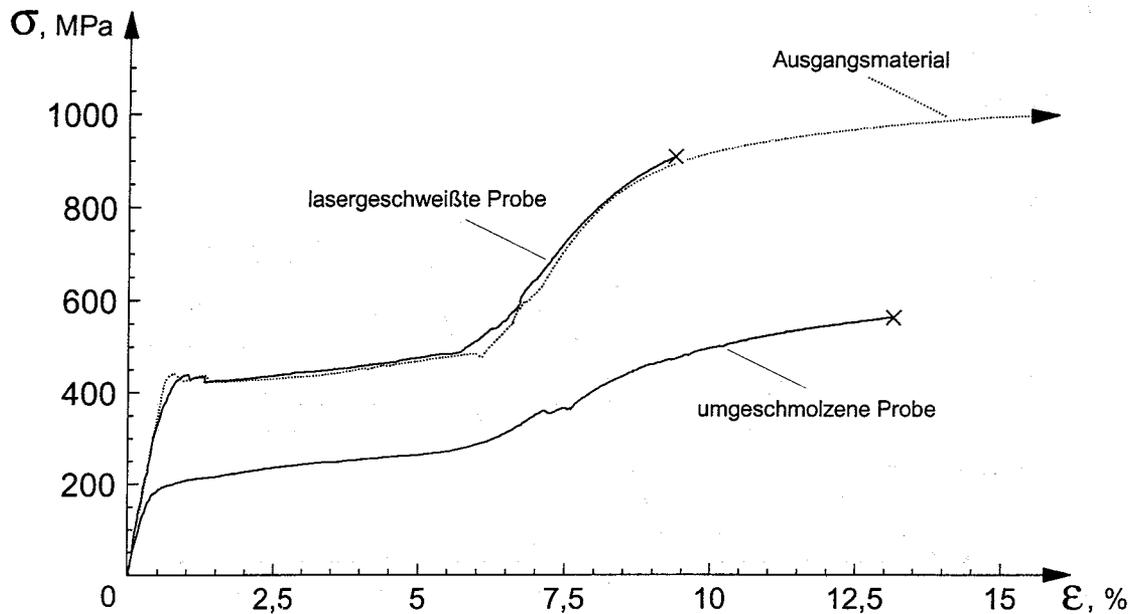


Bild 4.59: Deformationsverhalten des Ausgangsmaterials, lasergeschweißter Verbindungen und des umgeschmolzenen Gefüges von Ni₅₁Ti (Prüf­temperatur: 20°C)

4.5 Formgedächtnis-Eigenschaften

4.5.1 Ausgangsmaterialien

Das freie Formgedächtnis der Ni₄₉Ti-Legierung wurde an 500 µm-Blechproben durch Belastung des Martensitgefüges bei 20°C, Entlastung und anschließendes Aufheizen über die A_f-Temperatur auf 120°C ermittelt. Nach Belastung auf verschiedene Totaldehnungen ε_t wurde in Bild 4.60 die nach dem Aufheizen zurückbleibende Dehnung ε_{irrev} angegeben. Die Längenabnahme aufgrund des Formgedächtniseffektes wurde im Diagramm durch eine unterbrochene Linie angedeutet. Die Legierung Ni₄₉Ti zeigte das freie Formgedächtnis auch nach Totaldehnungen von 8 % mit irreversiblen Dehnungsanteilen von 0,3 %. Bei Belastung des Martensitgefüges auf eine Totaldehnung von 5 % wurde nach dem Aufheizen auf T > A_f eine irreversible Dehnung von weniger als 0,05 % bestimmt.

Das bei verschiedenen Dehnungen im unterdrückten Formgedächtnis erreichbare Spannungspotential wurde nach Entlastung des Martensitgefüges durch Ermittlung der Austenitkurve bei 120°C nachgewiesen, Bild 4.61. An der bei 20°C martensitischen Legierung Ni₄₉Ti wurde nach dem Aufheizen auf T > A_f bei einer Dehnung von 6 % eine Spannung von 950 MPa aufgebaut (gepunktete Linie). Bei einer Dehnung von 2 % wurde im unterdrückten Formgedächtnis noch eine Spannung von 750 MPa erreicht.

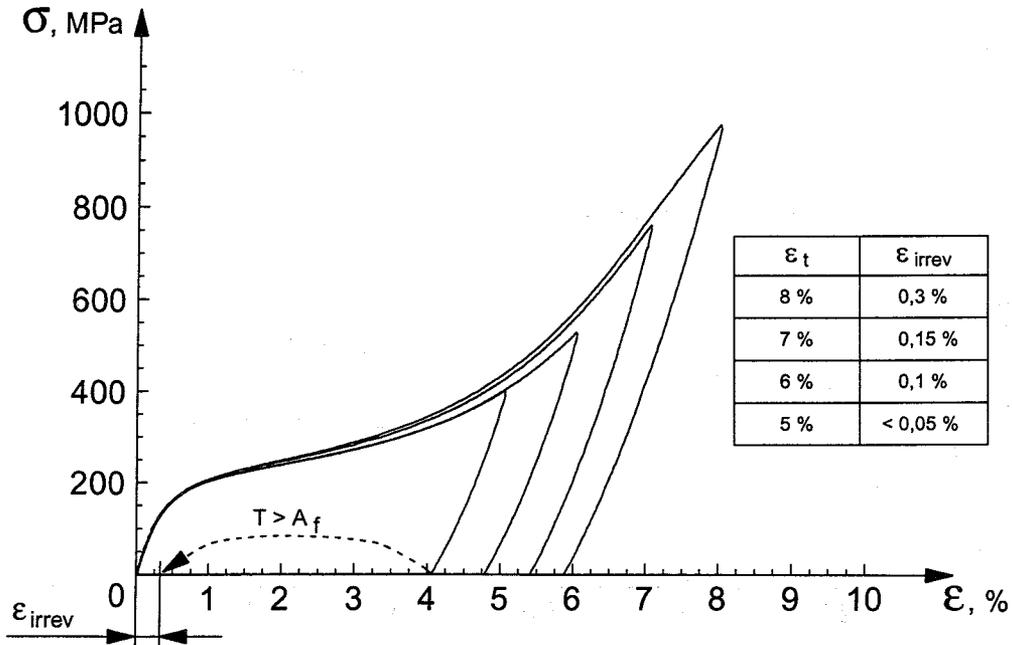


Bild 4.60: Freies Formgedächtnis von Ni₄₉Ti

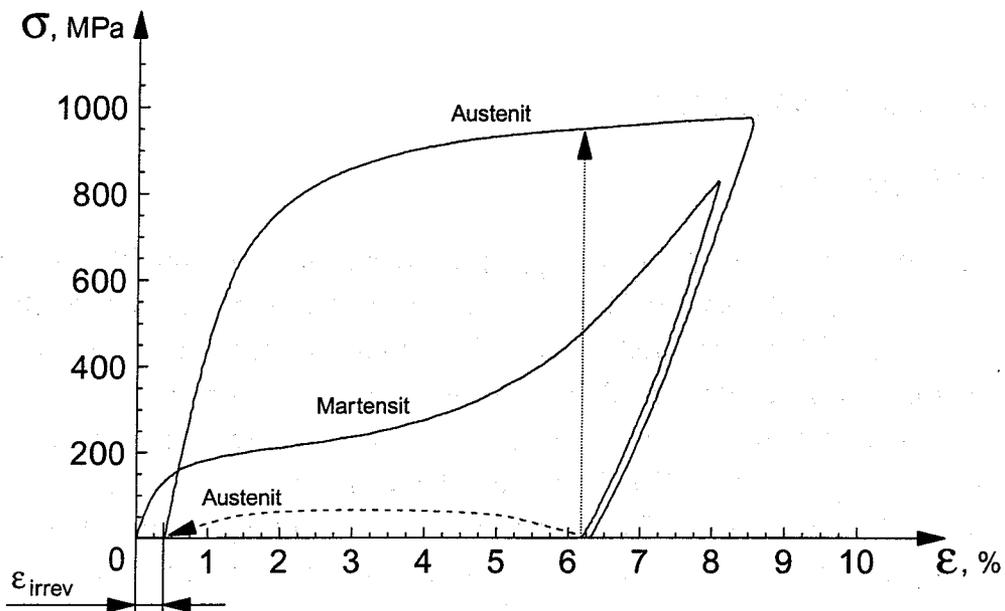


Bild 4.61: Unterdrücktes Formgedächtnis von Ni₄₉Ti

Das pseudoelastische Verhalten der Ni₅₁Ti-Legierung wurde durch Belastung des Austenitgefüges bei konstanter Prüftemperatur (20°C) ermittelt, Bild 4.62. Bei Belastung erfolgte die spannungsinduzierte Martensitumwandlung bei einer konstanten (oberen) Plateauspannung von ca. 375 MPa, wobei Umwandlungsdehnungen von 6 % freigesetzt wurden. Der spannungsinduzierte Martensit war dann weiter bis zu einer Totaldehnung ϵ_t von 7 % elastisch verformbar. Während der Entlastung erfolgte die Rückumwandlung in Austenit unter einer ausgeprägten Spannungshysterese $\Delta\sigma$. Nach Durchlaufen verschiedener Belastungs-/Entlastungszyklen wurden die verbleibenden Dehnungen bestimmt. Bei einer

Totaldehnung von 7 % war ϵ_{irrev} kleiner als 0,05 %. Bei einer Totaldehnung von 4 % belief sich ϵ_{irrev} auf 0,02 %, es blieben also nur geringe Dehnungen zurück.

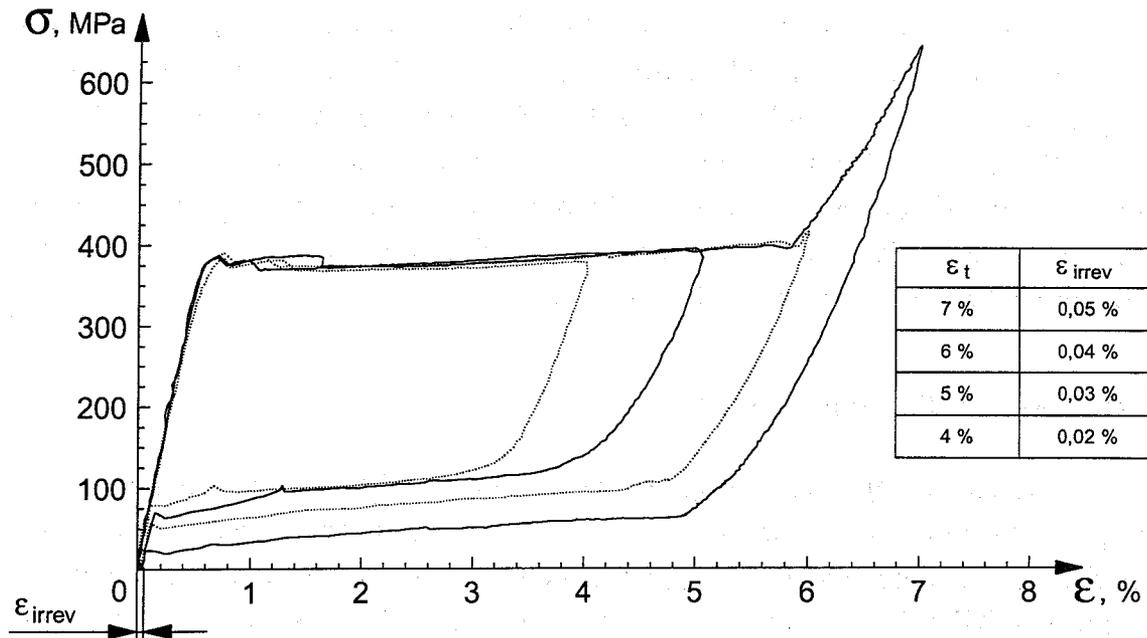


Bild 4.62: Pseudoelastizität von Ni₅₁Ti bei 20°C

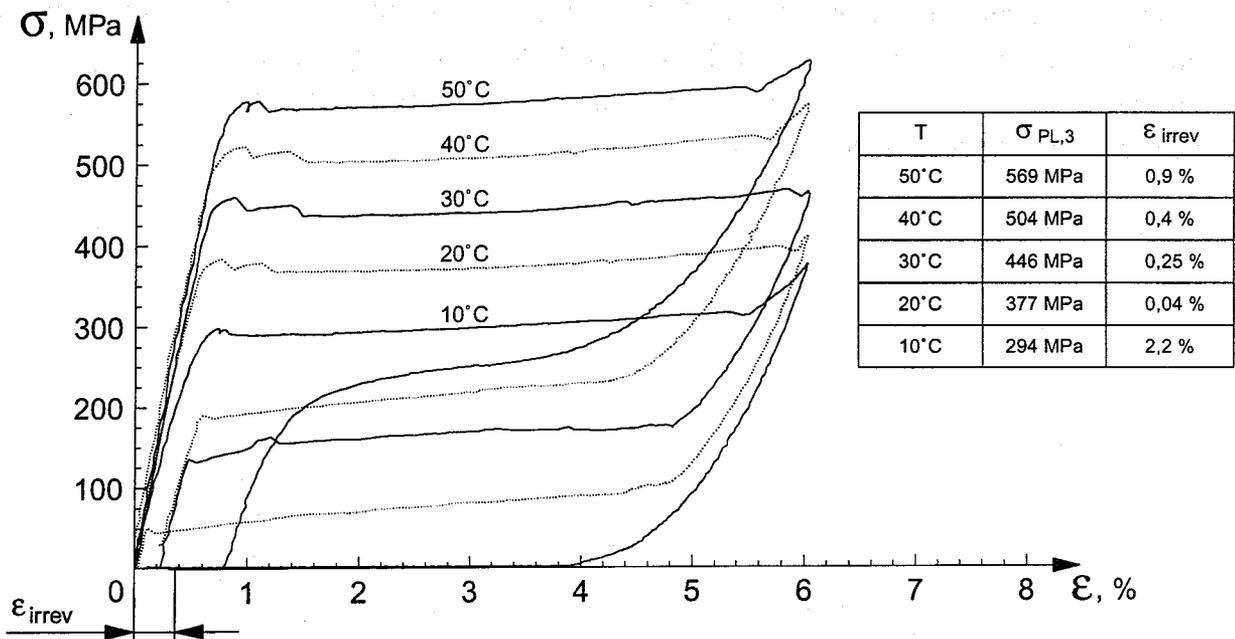


Bild 4.63: Temperaturabhängigkeit der pseudoelastischen Plateauspannungen von Ni₅₁Ti

Die Temperaturabhängigkeit der pseudoelastischen Plateauspannungen von Ni₅₁Ti wurde durch Belastungs-/Entlastungszyklen mit einer Totaldehnung von 6 % bei verschiedenen Prüftemperaturen an 500 µm-Blechen ermittelt, Bild 4.63. Im Diagramm wurde die bei der jeweiligen Temperatur zur Martensitbildung benötigte Plateauspannung, sowie die irreversible Dehnung nach Entlastung angegeben. Der bei $\epsilon_t = 3$ % gemessene Plateauspannungswert zeigte bei fünf Versuchen einen Streubereich von ± 15 MPa. Für die

Darstellung im Diagramm wurden die dem Mittelwert am nächsten liegenden Kurven ausgewählt. Der Anstieg der Umwandlungsspannungen mit zunehmender Prüftemperatur erfolgte linear, aus den σ/ϵ -Kurven wurde bei 10 K Temperaturanstieg eine Spannungszunahme von 70 MPa ermittelt. Bei einer Prüftemperatur von 50°C war die Rückumwandlung des spannungsinduzierten Martensits in den Austenit stark behindert, so daß eine relativ große irreversible Dehnung (0,9 %) gemessen wurde. Bei 10°C war die Rückumwandlung fast vollständig unterdrückt, das Entlastungsplateau war stark degradiert. Für Ni₅₁Ti ergab sich daher ein enger Temperaturbereich (ca. 20°C bis 40°C), innerhalb dessen ϵ_{irrev} nach Entlastung gering war. Die geringsten irreversiblen Dehnungswerte wurden bei einer Temperatur von 20°C gemessen.

4.5.2 Lasergeschweißte Verbindungen

An lasergeschweißten Ni₄₉Ti-Verbindungen wurde das freie Formgedächtnis durch Belastung, Entlastung und Aufheizen der bei 20°C martensitischen Proben in den austenitischen Zustand untersucht, Bild 4.64. Da die Versagensgrenze der lasergeschweißten Proben bei 600 MPa lag, waren Dehnungsbeträge von 6 % sicher zu erreichen. Im Diagramm sind für verschiedene Totaldehnungen ϵ_t die nach Entlastung und anschließendem Aufheizen auf 120°C zurückbleibenden Dehnungen ϵ_{irrev} angegeben. Die geschweißten Verbindungen zeigten bei einer Totaldehnung von 6 % mit 0,3 % eine größere irreversible Dehnung als die massiven Proben (0,1 %). Bei den gefügten Proben war ϵ_{irrev} bei Totaldehnungen von 3 % kleiner als 0,05 %, massive Proben konnten dazu auf $\epsilon_t = 5 \%$ verformt werden, vergleiche Bild 4.60.

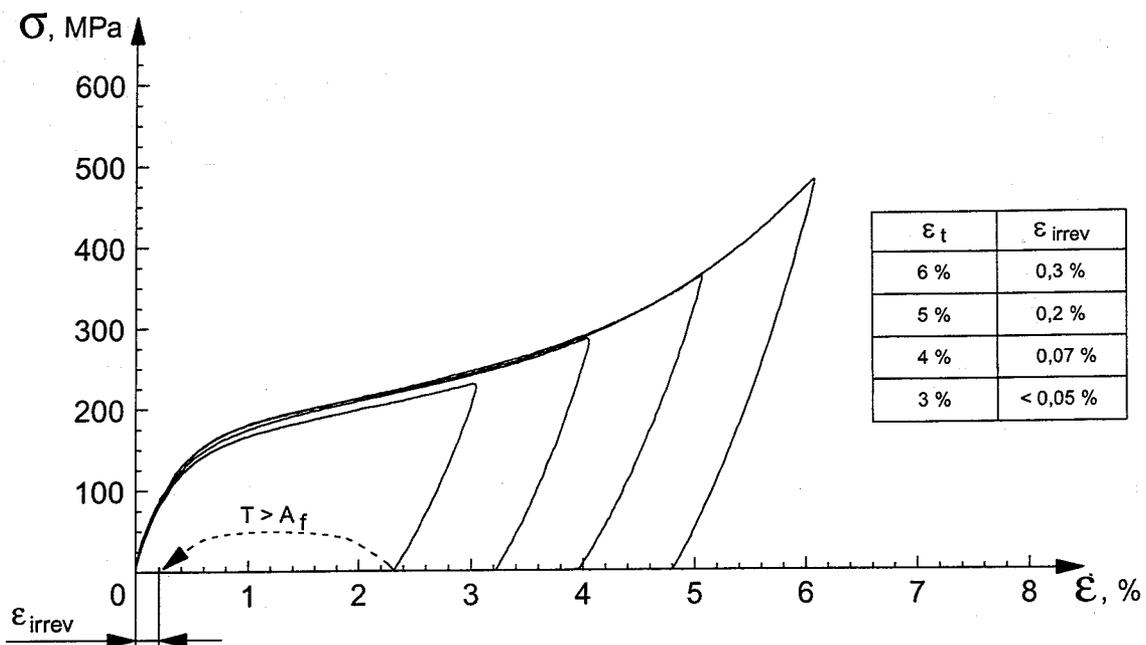


Bild 4.64: Freies Formgedächtnis lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Verbindungen

Das Formgedächtnisverhalten des Ni₄₉Ti-Schweißgefüges wurde an Blechen untersucht, die mit Schweißparametern in der Meßlänge vollkommen umgeschmolzen wurden. Nachdem das identische Deformationsverhalten des Schweißgefüges, lasergeschweißter Proben und des Ausgangsmaterials bereits nachgewiesen wurde (siehe Bild 4.54), ist hier lediglich die σ/ϵ -Kurve des Schweißgefüges dargestellt, Bild 4.65. Tabellarisch sind daneben die irreversiblen Dehnungen nach dem Aufheizen auf 120°C bei 5 % Totaldehnung angegeben. Das vollständig umgeschmolzene Gefüge zeigte dabei einen funktionierenden Formgedächtniseffekt mit allerdings großen verbleibenden Dehnungen ($\epsilon_{\text{irrev}} = 0,5 \%$). Am Ausgangsmaterial wurde eine irreversible Dehnung von weniger als 0,05 % bestimmt, bei geschweißten Proben war ϵ_{irrev} mit 0,2 % größer.

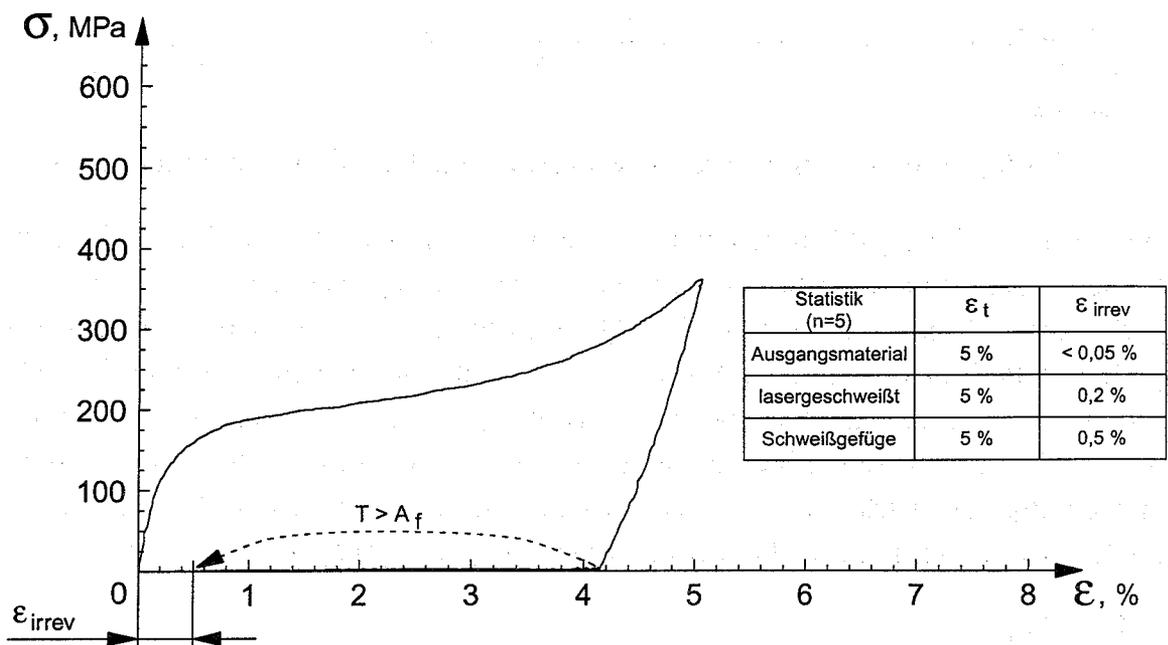


Bild 4.65: Freies Formgedächtnis des Ni₄₉Ti-Schweißgefüges

An Ni₄₉Ti-Proben, die nach dem Fügeprozeß bei verschiedenen Temperaturen wärmebehandelt wurden, konnte ebenfalls noch ein funktionierender Formgedächtniseffekt nachgewiesen werden, Bild 4.66. Im Vergleich zu nicht geblühten Proben war dabei ϵ_{irrev} vergrößert. Das veränderte Deformationsverhalten wurde bereits in Bild 4.56 dargestellt. Nach einstündiger Wärmebehandlung bei 600°C, 900°C und 1010°C wurden irreversible Dehnungen in der Größenordnung von 2 % gemessen. Bei 900°C geblühte Verbindungen zeigten jedoch mit zunehmender Glühdauer verringerte irreversible Dehnungswerte.

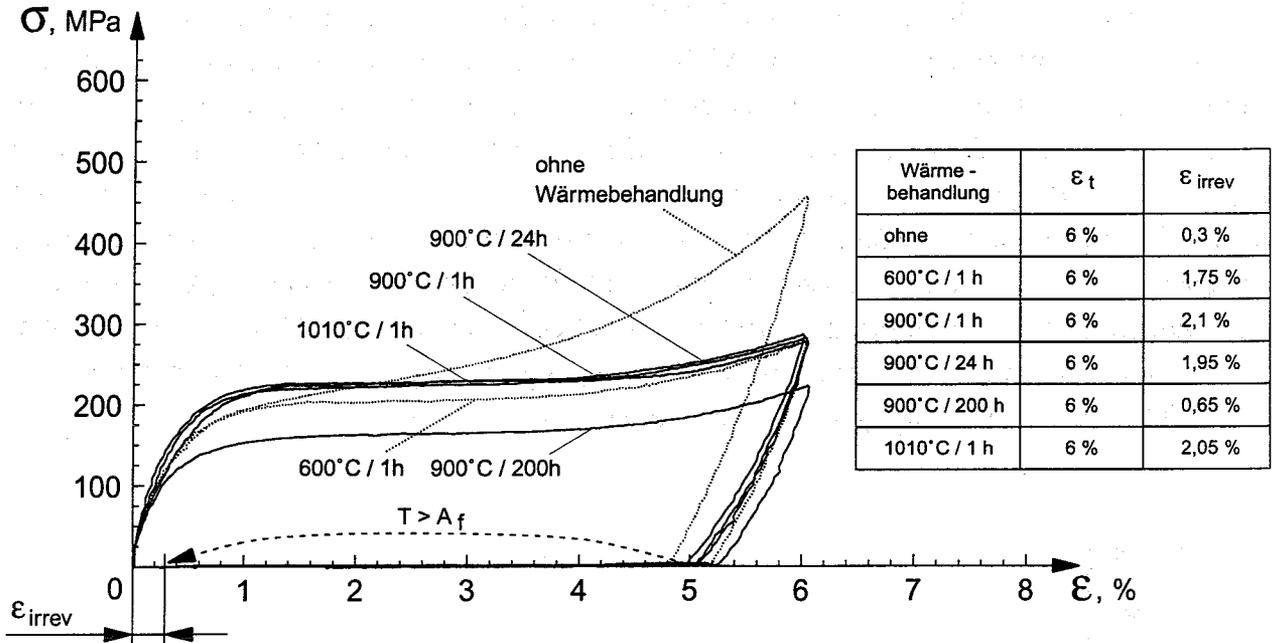


Bild 4.66: Freies Formgedächtnis wärmebehandelter Ni₄₉Ti-Verbindungen

Das unterdrückte Formgedächtnis konnte an lasergeschweißten Ni₄₉Ti-Verbindungen nicht durch die Austenitkurve bestimmt werden, da die Versagensgrenze von 600 MPa eine plastische Verformung des austenitischen Gefüges nicht zuließ (vergleiche Bild 4.51). Das bei gefügten Proben ausnutzbare Spannungspotential wurde daher im pseudoelastischen Zustand an 500 µm-Blechproben bestimmt, **Bild 4.67**. Bei einer Prüftemperatur von 90°C wandelten die austenitischen Verbindungen mit einer Plateauspannung von ca. 450 MPa spannungsinduziert in Martensit um. Dabei wurde in einem großen Dehnungsbereich eine konstante Spannung mit hinreichender Sicherheit zur Versagensgrenze aufgebaut.

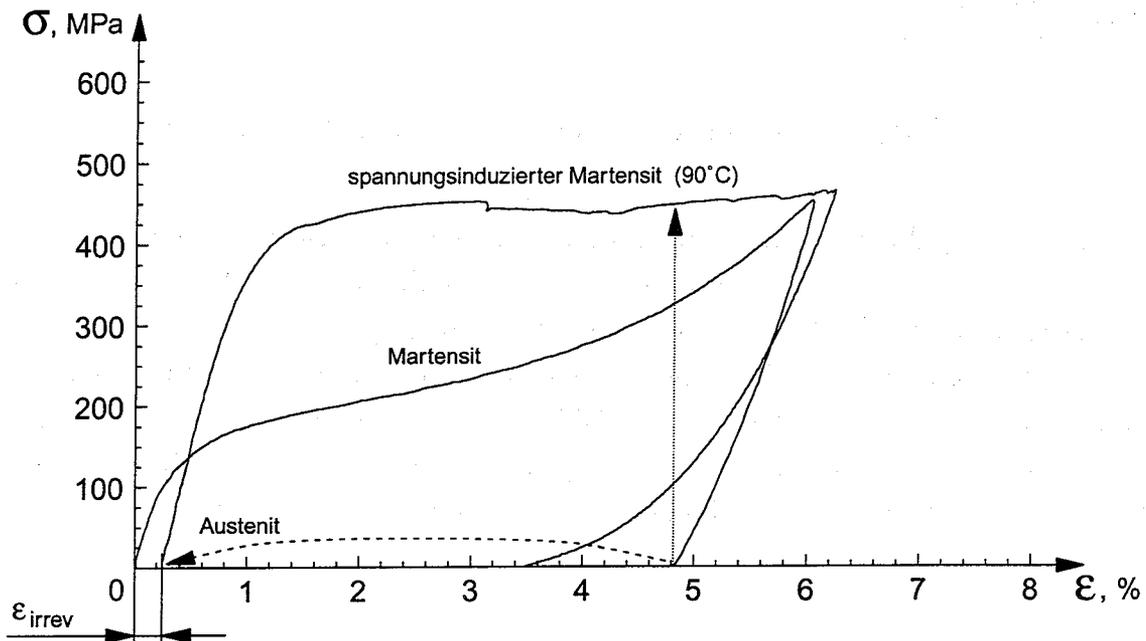


Bild 4.67: Unterdrücktes Formgedächtnis lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Verbindungen

Lasergeschweißte $Ni_{51}Ti$ -Verbindungen zeigten bei $20^{\circ}C$ ein pseudoelastisches Verhalten mit gegenüber dem Ausgangsmaterial nur geringfügig größeren irreversiblen Dehnungswerten, Bild 4.68. Bei der spannungsinduzierten Martensitumwandlung der zunächst austenitischen Proben konnte der pseudoelastische Dehnungsbereich von 7 % unverändert genutzt werden. Nach Totaldehnungen von 7 % wurde an den geschweißten Verbindungen eine irreversible Dehnung von 0,15 % bestimmt, bei einer Totaldehnung von 4 % blieb eine Dehnung von weniger als 0,05 % zurück. Die Plateauspannungen zur Martensitbildung waren mit 360 MPa etwas geringer als beim Ausgangsmaterial (375 MPa). Nach Totaldehnungen von 7 % erfolgte bei Entlastung der geschweißten Proben die Rückumwandlung in Austenit unter einer verringerten Spannungshysterese $\Delta\sigma$ von ca. 290 MPa (Ausgangsmaterial: 325 MPa).

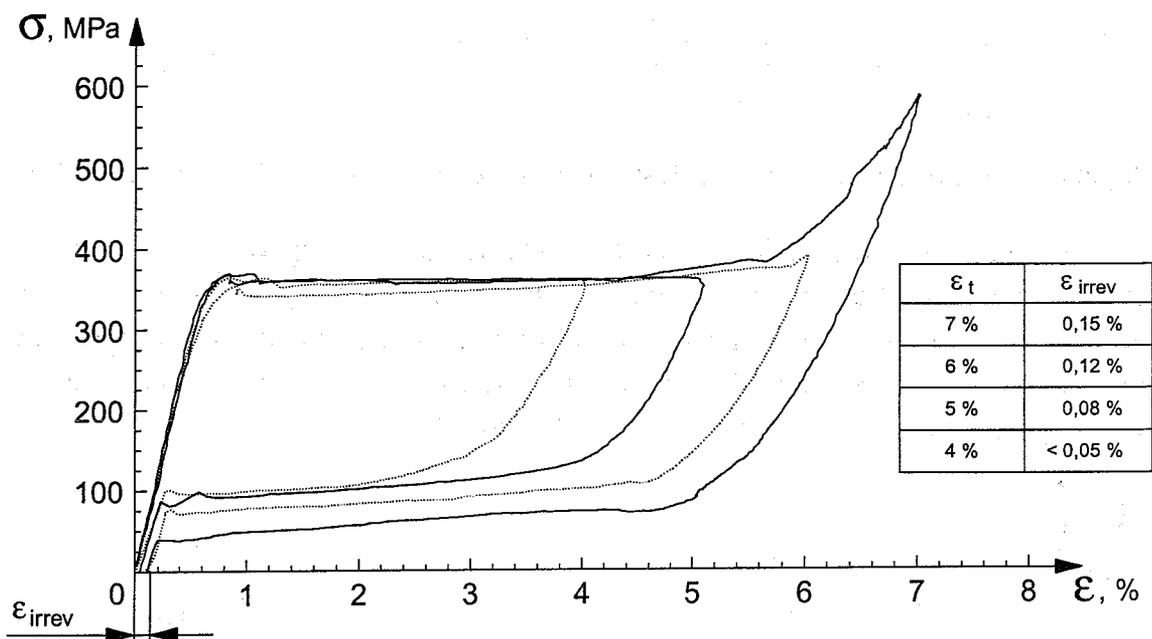


Bild 4.68: Pseudoelastizität lasergeschweißter $Ni_{51}Ti$ -Verbindungen bei $20^{\circ}C$

Die Pseudoelastizität des $Ni_{51}Ti$ -Schweißgefüges wurde ebenfalls an Proben untersucht, die in der Meßlänge mit Schweißparametern vollständig umgeschmolzen worden waren. Das gegenüber dem Ausgangsmaterial und im Vergleich zu den lasergeschweißten Proben veränderte Deformationsverhalten wurde bereits in Bild 4.59 dargestellt. Dabei waren am Schweißgut mit zunehmender Verformung keine deutlich ansteigenden Prüfkräfte aufzuwenden. Nach einer Totaldehnung des Schweißgefüges von 6 % war bei $20^{\circ}C$ keine nennenswerte pseudoelastische Rückverformung festzustellen, Bild 4.69. Da die Plateauspannungen mit zunehmender Temperatur ansteigen (siehe Bild 4.63), wurden umgeschmolzene Proben bei erhöhter Prüftemperatur untersucht, wobei eine größere Rückverformung zu erwarten war. Auch bei Temperaturen von $40^{\circ}C$ und $50^{\circ}C$ wurde bei Entlastung der Proben kein Entlastungsplateau gebildet, so daß auch hier keine pseudoelastische Rückverformung festgestellt wurde.

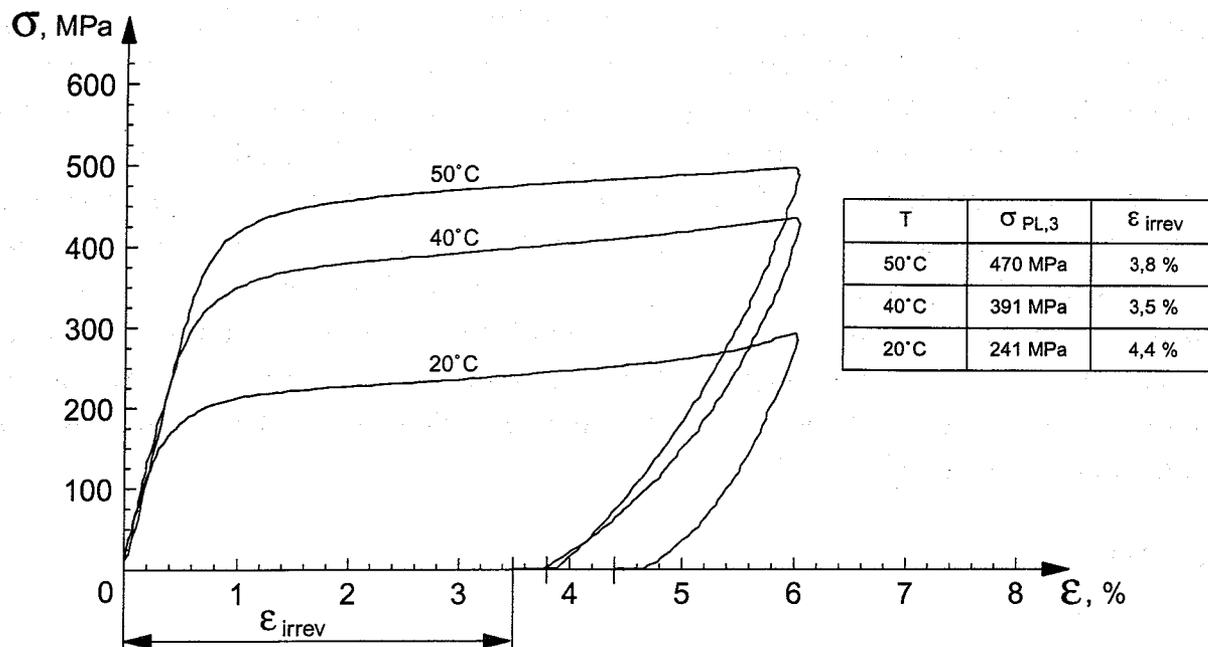


Bild 4.69: Degradation des pseudoelastischen Verhaltens im Ni₅₁Ti-Schweißgefüge

An lasergeschweißten Ni₅₁Ti-Verbindungen wurde die Temperaturabhängigkeit der pseudoelastischen Plateauspannungen im Vergleich zum Ausgangsmaterial ermittelt, **Bild 4.70**. Dabei stieg die zur Martensitumwandlung benötigte Spannung mit zunehmender Prüftemperatur linear an. Aus den Zugversuchen wurde wie schon bei den massiven Proben eine Spannungszunahme von ca. 70 MPa / 10 K bestimmt.

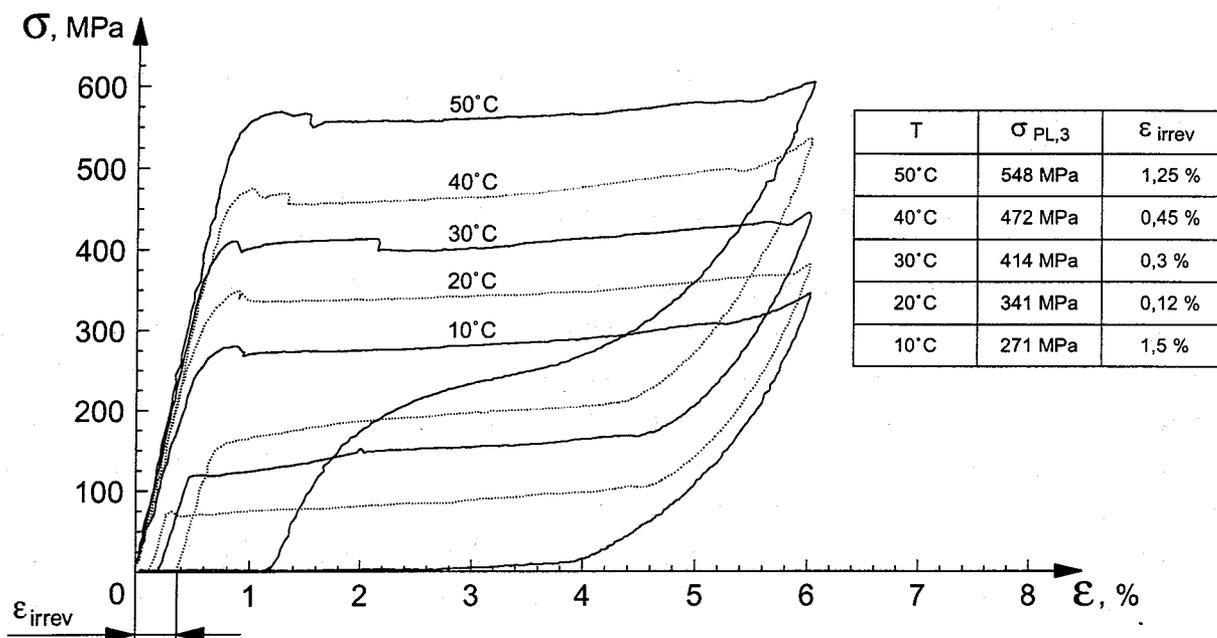


Bild 4.70: Temperaturabhängigkeit der Plateauspannungen von Ni₅₁Ti-Verbindungen

In Analogie zum Ausgangsmaterial war die Rückumwandlung des spannungsinduzierten Martensits in den Austenit bei 50°C stark behindert, so daß nach Entlastung eine große

irreversible Dehnung von 1,25 % zurückblieb. Bei 10°C war die Rückumwandlung bei der Mehrzahl der geschweißten Proben fast vollständig unterdrückt, so daß kein Entlastungsplateau beobachtet wurde. Beim Durchlaufen der Belastungs-/Entlastungszyklen mit Totaldehnungen von 6 % wurde die geringste irreversible Dehnung (0,12 %) bei einer Temperatur von 20°C beobachtet, diese war gegenüber dem Ausgangsmaterial (0,04 %) vergrößert.

5. Diskussion

5.1 Laserprozeß

Lasergeschweißte Bleche beider NiTi-Legierungen zeigten im Querschliff eine taillenförmige Schmelzzone mit einer Verjüngung der geometrischen Abmessungen von der Strahleinwirkseite zur Blechunterseite (Bilder 4.9 und 4.13). Diese Ausbildung der Fügezone wurde auf die Wärmeableitungsbedingungen bei der Erstarrung eines periodisch entstehenden und zusammenbrechenden Plasmas zurückgeführt. Nach bestehenden Modellvorstellungen [119, 120] wird beim Laserschweißen nach dem Aufschmelzen und Verdampfen des Materials zunächst eine Dampfkapillare ("keyhole") gebildet. Der Aufschmelzvorgang geht dann nicht einseitig von der Strahleinwirkstelle, sondern von einem "Schlüsseloch" an der Fugekante aus. In der Dampfkapillare ist die Strahlungsabsorption stark erhöht, weshalb bei weiterer Energiezufuhr ein laserinduziertes Plasma gezündet wird, Bild 5.1. Dieses besteht aus Metallionen, Argon-Gasionen und Elektronen, wobei letztere die physikalischen Eigenschaften bei der Wechselwirkung des Plasmas mit Laserlicht bestimmen [121].

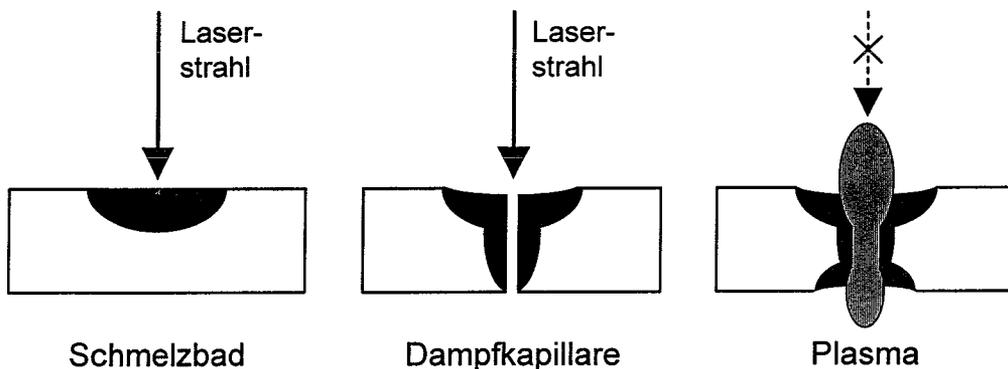


Bild 5.1: Plasmabildung beim Laserschweißen

Die Absorption des Laserlichts im Plasma steigt mit zunehmender Temperatur, so daß beim Aufheizen immer weniger Leistung direkt in das Werkstück eingekoppelt wird [122, 123]. Da die Absorption quadratisch von der Wellenlänge abhängt, zeigt Laserstrahlung kürzerer Wellenlänge eine geringere Plasmawechselwirkung. Daher können beim Schweißen mit einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$) größere Aspectverhältnisse (Tiefe/Breite) erzielt werden, als mit einem CO₂-Laser ($\lambda = 10,64 \mu\text{m}$). Beim Schweißen gleicher Materialstärken kann der Wärmeeintrag entsprechend geringer gehalten werden, wodurch kleinere Abmessungen der Wärmeeinflußzone zu erreichen sind. Da geringe Wechselwirkungszeiten zu einem insgesamt geringeren Wärmeeintrag führen, ist ein Pulsschweißverfahren gegenüber kontinuierlich arbeitenden Verfahren (Wärmeleitschweißen) vorzuziehen. Im Hinblick auf die Veränderung der Formgedächtniseigenschaften der NiTi-Legierungen ist daher der Einsatz eines gepulsten Festkörperlaser besonders bei miniaturisierten Bauteilabmessungen vorteilhaft.

Die im Plasma schwingenden Teilchen treten mit der elektromagnetischen Welle des Laserlichts in Wechselwirkung, wobei das Transmissionsverhalten des Plasmas weitgehend von der Schwingungsfrequenz der Elektronen bestimmt wird. Bei weiterer Einstrahlung von Laserlicht tritt oberhalb einer kritischen Plasmafrequenz völlige Strahlungsabschirmung ein [124, 125]. Ein spontanes Zusammenbrechen des Plasmas führt dann zu sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten (Größenordnung: $10^5 \dots 10^6$ K/s [126]), weshalb in Verbindung mit geringen Aufheizzeiten ein lokal eng begrenzter Wärmeeintrag erreicht wird. Aufgrund der steilen Temperaturgradienten von der Fügestelle zum Grundmaterial neigen Schweißverfahren mit hoher Leistungsdichte verstärkt zum Aufbau von Eigenspannungen. Mit dem lokal begrenzten Wärmeeintrag werden jedoch nur kleine Materialvolumina beeinflusst, so daß die Wirkung der Eigenspannungen im allgemeinen geringer ist, als bei Verfahren mit vergleichsweise niedriger Leistungsdichte (z. B. Gasschweißen) [127, 128]. Im durchgeführten Pulsschweißverfahren wurden durchgehende Schweißnähte durch sich stark überdeckende, einzelne Schweißpunkte gebildet (Bild 4.8). Da mit jedem neuen Schweißpunkt die vorherige Fügestelle wärmebehandelt wurde, war ein Abbau von Eigenspannungen bereits im Fügeprozeß möglich.

Bei der Erstarrung des Schweißgutes entsteht an der Blechoberfläche ein Wärmestau mit reduzierter Wärmeableitung. An lasergeschweißten Blechen wurde daher im Randbereich eine gegenüber dem Blechinneren verbreiterte Schmelzzone nachgewiesen. Im Querschliff war an den Schweißnähten immer ein leichter Nahrückfall festzustellen, der ohne Anwendung von Zusatzwerkstoffen nicht zu vermeiden war. Aufgrund der miniaturisierten Abmessungen war eine Zuführung von Zusatzwerkstoffen problematisch. Durch die Herstellung einer geraden, verzugsfreien Fügekante konnte der Fügespalt jedoch so weit verringert werden, daß auch der Nahrückfall klein gehalten werden konnte. Beim mechanischen Trennen der Bleche mit einer Blechschere wurden Walzeigenspannungen, sowie beim pseudoelastischen Material zusätzlich Umwandlungsdehnungen freigesetzt, die zu einem Verzug der Schnittkanten führten. Das thermische Trennen im Laserschneidprozeß war daher besonders bei der Nahtvorbereitung 170 µm starker Folien vorteilhaft. Durch die Verfahrensabfolge Laserschneiden und anschließendes Laserschweißen konnte die Parallelität der Fügekanten gewährleistet und ein minimaler Fügespalt ($< 0,05$ mm) eingehalten werden. Die exakte Positioniermöglichkeit der zu fügenden Bleche über einen Linearversteller hat sich bei der praktischen Handhabung bewährt.

Kritisch war die Einstellung einer dichten Schutzgasabdeckung der Fügezone. Eine laminare Bepflügelung der Bleche mit Argon durch breitflächig angeordnete Gasdüsen an Blechober- und -unterseite ermöglichte jedoch die reproduzierbare Herstellung oxidationsfreier Schweißnähte, da auch hinter dem Laserstrahl ein Oxidationsschutz beim Abkühlen des Schweißgutes bestand. Beim Verschweißen von Ni₄₉Ti-Blechen unter Vorwärmung konnte durch Beheizung des Schutzgasstromes ein unbeabsichtigtes Abkühlen der Fügekante vermieden werden, so daß eine Bearbeitung im Austenitgebiet möglich war. Für die Entstehung von Umwandlungseigenspannungen wurde eine Überlagerung des Erstarrungsprozesses mit der Martensitumwandlung verantwortlich gemacht, die beim Schweißen im Austenitgebiet vermieden wurde.

Die gute Wärmeleitfähigkeit der aus Aluminium gefertigten Schweißvorrichtung bewirkte eine gerichtete Wärmeabfuhr von der Fügezone zur Einspannstelle der Bleche. Metallographische Untersuchungen ergaben eine geringere Ausdehnung des feinkörnigen Übergangsbereichs in Schweißnähten von Ni₅₁Ti im Vergleich zu Ni₄₉Ti. Sowohl die Bedingungen bei der Strahleinkopplung (Laserparameter), als auch beim Abkühlen (Einspannposition) waren beim Schweißen beider Legierungen unverändert. Messungen der Wärmeleitfähigkeit [129, 130] ergaben für beide Legierungen mit 0,18 W/cm K (500 µm-Bleche) ebenfalls keine Unterschiede. Die unterschiedlichen Abmessungen des korngefeinten Gefügebereiches waren daher nicht auf den Laserprozeß zurückzuführen. An beiden Legierungen wurde mit zunehmender Entfernung von der Schmelzzone ein feinkörnigeres Rekristallisationsgefüge festgestellt. Entsprechend der Wärmeableitung von der Strahleinwirkstelle in das Grundmaterial wurde diese Beobachtung auf das nach außen stark abflachende Temperaturprofil zurückgeführt.

5.2 Gefüge

Beide NiTi-Legierungen zeigten im gewalzten Anlieferzustand die gleiche mittlere Korngröße von 15 bis 20 µm. Dagegen unterschieden sich die Materialien hinsichtlich der Kornmorphologie und des Ausscheidungszustandes (vergleiche Bild 4.1 mit Bild 4.3) ebenso, wie im Bezug auf die an der Oberfläche gebildeten Oxidschichten (Bild 4.7).

An der Legierung Ni₄₉Ti war eine gerichtete Kornmorphologie mit in Walzrichtung zeilenförmig orientierten Ti₂Ni-Ausscheidungen zu erkennen, Bild 4.1. Durch EELS wurde an diesen Ausscheidungen ein deutlich erhöhter Sauerstoffgehalt gegenüber der umgebenden Matrix nachgewiesen. Da mehrstündige Glühungen an Luft zwischen 600°C und 900°C nicht zu einer erhöhten Ausscheidungsdichte im Grundmaterial führten (siehe Kapitel 4.1.3), wurde die Ti₂Ni-Phase nicht während der ersten Warmumformschritte beim Walzen gebildet. Die sauerstoffstabilisierten Ti₂Ni-Ausscheidungen wurden vielmehr auf die Erstarrung einer O-haltigen Schmelze zurückgeführt. Die anschließenden Umformschritte konnten dann in den Blechen zu der zeilenförmigen Anordnung der Ti₂Ni-Agglomerate führen.

Da das Material im Anlieferzustand nur eine geringe Stärke der TiO₂-Deckschicht von ca. 25 nm aufwies, diese jedoch schon nach 20-minütiger Glühung bei 400°C auf eine Stärke von 200 nm anwuchs (Bild 4.7), konnte auf reine Kaltverformung in den letzten Umformschritten geschlossen werden. Ein relativ niedriger (globaler) Sauerstoffgehalt von 930 ppm (500 µm-Bleche) der besonders bei höheren Temperaturen oxidationsanfälligen Legierung bestätigte die Herstellerangabe einer Kaltverformung. Der O-Gehalt war in der Folienabmessung (170 µm) mit 1170 ppm nur wenig erhöht (Tabelle 3.3), obwohl viele Umformschritte an Luft durchgeführt wurden. Daher wurde der Beitrag des Walzprozesses zu einer Erhöhung des globalen Sauerstoffgehaltes als untergeordnet eingestuft.

Aus der Kornmorphologie war auf eine erhebliche Kaltverformung bei der Herstellung der Ni₄₉Ti-Bleche zu schließen. Eine Bestätigung der Herstellerangaben von ca. 30 % ergab

sich aus den DSC-Messungen, da ein separater R-Phasen-Peak in der Abkühlkurve ab ca. 8 % Kaltverformung, in der Aufheizkurve jedoch erst ab 30 % Kaltverformung beobachtet wird [89]. Die DSC-Kurve von Ni₄₉Ti zeigte einen deutlich separierten R-Phasen-Peak beim Abkühlen (Bild 4.33), beim Aufheizen wurde eine direkte Umwandlung des Martensits in Austenit beobachtet. Nach der Erholungsglühung bei 400°C wurde daher das Vorliegen eines effektiven Umformgrades von etwas geringer als 30 % angenommen.

Nach der Wärmebehandlung zur Einstellung des Formgedächtniseffektes bei 400°C war gegenüber dem gewalzten Zustand lichtmikroskopisch keine signifikante Veränderung der feinen Martensitstruktur mit statistisch verteilter Lattenorientierung festzustellen. Dagegen wiesen die TEM-Untersuchungen auf eine Erholung innerhalb des Martensitgefüges hin, wobei eine gegenseitige Verschiebung der Lattengrenzen zu einem Wachstum energetisch günstiger Varianten führt (Variantenselektion). Am rein kaltverformten Material wurden bei DSC-Messungen keine auswertbaren Kurvenverläufe beobachtet, weshalb reproduzierbare Umwandlungstemperaturen nicht bestimmt werden konnten. Erst nach der 400°C-Glühung zeigte das Material die Martensitumwandlung bei definierten Temperaturen, so daß auf eine reduzierte Versetzungsdichte bzw. eine günstigere Versetzungsanordnung durch Erholungsvorgänge zu schließen war.

Quantitative Aussagen über die Versetzungsdichte und -anordnung konnten aus den TEM-Untersuchungen nicht gewonnen werden, da der komplexe Aufbau des Martensitgefüges (Bild 4.2) eine gesicherte Auswertung der Deformationsstruktur unmöglich machte. Dagegen bestätigte der Härteabfall vom Wert des kaltverformten Materials (345 HV_{0,1}) auf die Härte von 290 HV_{0,1} nach der 400°C-Glühung (Bild 4.41) das Auslösen von Erholungsvorgängen bei der Wärmebehandlung. Die vorliegenden Ergebnisse lassen dabei auf einen starken Einfluß des Variantenselektionsprozesses schließen. Gleichzeitig ablaufende Versetzungsumordnungen schienen von untergeordneter Wirkung zu sein. Bemerkenswert waren die stark zerklüfteten Martensitlatten, die dennoch bei DSC-Messungen, sowie beim Nachweis des Formgedächtniseffektes im Zugversuch eine definiert ablaufende Martensitumwandlung ermöglichten. Die bei der Martensitverformung erreichten großen Dehnungswerte (Pseudoplastizität) wurden daher in Analogie zu bestehenden Modellvorstellungen [15, 18, 19] auf die Grenzflächenbewegung der Martensitzwillinge in einer stark zerklüfteten Lattenstruktur zurückgeführt.

Das Gefügebild der **Legierung Ni₅₁Ti** zeigte an 500 µm-Blechen ebenso wie am davon heruntergewalzten Folienmaterial (170 µm) keine ausgeprägte Orientierung der Körner. Ti₂Ni-Ausscheidungen wurden vereinzelt in geringer Flächendichte festgestellt, ohne daß eine zeilenförmige Anordnung nachzuweisen war, Bild 4.3. Das Vorliegen der Ti-reichen Phase war auffällig, da diese mit einer Ausscheidung aus einer Ni-reichen Matrix im thermodynamischen Gleichgewicht nicht zu erklären ist (siehe Gleichgewichts-Phasendiagramm, Bild 2.3). EELS-Untersuchungen ergaben wiederum einen erhöhten O-Gehalt der Ti₂Ni-Phase, so daß auf eine Sauerstoff-Stabilisierung der Ausscheidungen zu schließen war. Bei der schnellen Erstarrung Ni-reicher Schmelzen im Schmelzspinnverfahren wurde nachgewiesen [73], daß die Ti₂Ni-Phase in Anwesenheit von Keimen schon kristallisieren kann, bevor die NiTi-Phase erstarrt. Dabei wurde die gegenüber NiTi

wesentlich höhere Keimbildungsgeschwindigkeit und eine geringere Keimwachstumsgeschwindigkeit der Ausscheidungsphase deutlich. In einem metastabilen Phasendiagramm [73] überdeckt der erweiterte Existenzbereich von Ti_2Ni sogar den Homogenitätsbereich der NiTi-Phase, so daß eine Ausscheidung aus den Ni-reichen Schmelzen zu erklären war. Aus dieser Untersuchung wurde geschlossen, daß die Ti_2Ni -Phase bei entsprechender Unterkühlung unabhängig vom Ti-Gehalt der Legierungen gebildet werden kann und daher auch in Ni-reichen Materialien zu finden ist. Bei der Erstarrung einer O-haltigen Schmelze kann die Ausscheidungsphase zusätzlich stabilisiert werden, so daß deren Auftreten in $Ni_{51}Ti$ durch den Herstellungsprozeß zu erklären ist. Nachfolgende Walzschnitte schienen dagegen im Bezug auf eine Ti_2Ni -Ausscheidung auch bei Temperaturen von bis zu $900^\circ C$ unkritisch zu sein. Im Zusammenhang mit den Beobachtungen an $Ni_{49}Ti$ wäre somit eine genaue Kontrolle des Sauerstoffgehaltes beim Abgießen der Schmelze zu empfehlen, um den Ausscheidungszustand zu optimieren. Aufgrund der hohen Keimbildungsgeschwindigkeit von Ti_2Ni scheint eine völlige Unterdrückung dieser Ausscheidungen beim Herstellungsprozeß jedoch nur schwer erreichbar zu sein.

Im Anlieferungszustand wurde an $Ni_{51}Ti$ -Blechen ($500 \mu m$) eine durchgehende Belegung mit einem TiO_2 -Deckoxid festgestellt, das Folienmaterial ($170 \mu m$) zeigte eine noch erheblich stärkere Oxidschicht (Bild 4.6). Nach fünfminütiger Wärmebehandlung bei $550^\circ C$ lag die TiO_2 -Deckschicht unverändert vor, dagegen war eine Verminderung des stöchiometrischen Ti-Ni-Oxides und des Übergangsoxides zur Matrix hin zu beobachten (Bild 4.7). Die Bildung der Oxidschichten wurde auf die Warmumformschritte zurückgeführt, die aufgrund der problematischen Kaltverformbarkeit des pseudoelastischen Materials erforderlich waren. Zur Dickenreduzierung der Bleche auf die Folienabmessung wurden viele Umformschritte an Luft vorgenommen, wodurch sich das starke Ansteigen der Schichtstärke bei $170 \mu m$ -Folien erklären läßt. Da TiO_2 -Schichten oberhalb $535^\circ C$ nicht mehr stabil vorliegen [131], kann der Abbau der Ti-Ni-O-Zwischenschicht nach der $550^\circ C$ -Glühung als Hinweis auf einen beginnenden Schichtzerfall interpretiert werden. Eine dicht an der Oberfläche haftende TiO_2 -Schicht sollte vor Wärmebehandlungen der stark sauerstoffaffinen Legierung nicht entfernt werden, da diese eine freie Oberfläche vor weiterer Oxidation schützen kann. An $170 \mu m$ -Folien wurde mit einem Sauerstoffgehalt von 2740 ppm gegenüber den $500 \mu m$ -Blechen (830 ppm) ein stark erhöhter Wert gemessen, Tabelle 3.3. Dieser Anstieg wird auf die starke Sauerstoffaufnahme beim Warmwalzen der Bleche zurückgeführt, da mit abnehmender Querschnittsfläche geringere Diffusionswege bei hohen Umformtemperaturen zurückzulegen waren.

Die regellose Kornorientierung von $Ni_{51}Ti$ wurde bereits als Hinweis auf eine Warmverformung in beiden Materialstärken diskutiert. Vergleichende TEM-Untersuchungen an beiden NiTi-Legierungen belegten eine erheblich stärker ausgeprägte Versetzungsstruktur in $Ni_{49}Ti$. Die Tatsache, daß die Martensitumwandlung durch hohe Versetzungsdichten stark verzögert werden kann [89, 132, 133], wurde beim ca. 30 % kaltverformten $Ni_{49}Ti$ -Material durch einen stark asymmetrischen Martensitpeak in einem sehr breiten Temperaturintervall von 61 K bestätigt (Bild 4.33). Dagegen wies $Ni_{51}Ti$ einen deutlich symmetrischeren Martensitpeak in einem engeren Temperaturbereich von 38 K auf

(Bild 4.35). Der effektive Umformgrad des warmverformten Ni₅₁Ti-Materials wurde daher in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben mit einem Wert von ca. 20 % abgeschätzt. Obwohl die DSC-Messungen am wärmebehandelten Material eine Austenit-Finish-Temperatur von $A_f = 12^\circ\text{C}$ ergaben (Bild 4.35) und somit die Austenitphase bei Raumtemperatur stabil vorliegen sollte, war bei lichtmikroskopischer Gefügebetrachtung eine ausgeprägte Lattenstruktur zu erkennen (Bild 4.3). Diese unterschied sich deutlich von den an Ni₄₉Ti beobachteten, relativ kleinen Martensitlatten, die thermisch gebildet wurden und zufällige Orientierungen aufwiesen. Wegen den relativ groben Latten mit ausgeprägter Vorzugsorientierung innerhalb eines Kornes konnte zunächst auf eine spannungsinduzierte Martensitbildung beim Walzen der Ni₅₁Ti-Bleche geschlossen werden. Eine spannungsinduzierte Martensitumwandlung war auch bei der metallographischen Präparation von Schliffen (Schleifmartensit) der pseudoelastischen Legierung nicht auszuschließen. Da ein spannungsfreier Abtrag durch Elektropolieren in einer Tiefe von zwei Kornlagen lediglich zu einer leichten Minderung der Lattenstruktur führte [134], schien jedoch ein starker Präparationseffekt nicht vorzuliegen.

Bei TEM-Untersuchungen war das alleinige Vorliegen der Austenitphase in Ni₅₁Ti zu erkennen. Spannungsinduzierter Martensit konnte ebenso wie die R-Phase im Ausgangsmaterial nicht gefunden werden. Diese Beobachtungen lassen auf eine spannungsinduzierte Bildung von Martensitlatten im Walzprozeß schließen. Im lastfreien Zustand konnten diese in die Austenitphase umwandeln, wodurch die zeilenförmige Anordnung von Subkörnern (Bild 4.4) zu erklären ist. Durch die fünfminütige Glühung bei 550°C wurde eine Erholung ausgelöst, überlagerte Versetzungsbänder wiesen auf eine Polygonisation hin. Der Härteabfall vom Wert des gewalzten Materials (350 HV_{0,1}) auf eine Härte von 315 HV_{0,1} (Bild 4.43) bestätigt eine Erholung während der Glühung. In Analogie zu Ni₄₉Ti zeigte der gewalzte Anlieferungszustand bei DSC-Messungen keinen auswertbaren Umwandlungsverlauf, nach der 550°C -Glühung wurde an Ni₅₁Ti jedoch ein definierter Martensitübergang beobachtet. Diese Beobachtung wurde als Hinweis auf eine Blockierung der Martensit-Austenit-Grenzflächen durch Versetzungen gedeutet, deren Umordnung durch die Erholungsglühung eine definierte Phasenumwandlung erlaubt.

Nach der Glühung waren in versetzungsarmen Bereichen in bestimmte Richtungen orientierte Ni₄Ti₃-Ausscheidungen zu finden, Bild 4.5. Die linsenförmigen Teilchen mit typischen Durchmessern von 50 bis 150 nm wurden an Versetzungen gebildet, die bei der Ausscheidung als Keime wirkten. Die Normalenrichtung der Ausscheidungen ist in $\langle 111 \rangle$ -Richtung zum Austenitgitter orientiert [78], da so die Verzerrungsenergie bei der Ausscheidung minimiert werden kann. Durch Kohärenz der Ni₄Ti₃-Phase mit dem Austenitgitter können somit in bestimmte Richtungen orientierte, innere Spannungsfelder entstehen. Diese werden als notwendige Voraussetzung für den Zweiweg-Formgedächtniseffekt (reversible Umwandlung zwischen zwei definierten Geometrien) angesehen [76, 77, 78] und werden durch thermomechanische Trainingsmethoden gezielt eingestellt [135]. Eine Wechselwirkung gerichteter Spannungsfelder um die Ni₄Ti₃-Phase kann die bevorzugte Bildung weniger Martensitvarianten beim spannungsinduzierten Martensitübergang begünstigen. Ob gerichtete Spannungen ebenso wie beim Zweiweg-

Effekt als notwendige Voraussetzung für das pseudoelastische Verhalten anzusehen sind, war jedoch unklar.

Die Glühung zur Einstellung der pseudoelastischen Plateauspannungen bei 550°C kann nach den vorliegenden Untersuchungen als kombinierte Ausscheidungs- und Erholungsglühung angesehen werden. Da Versetzungen als Keimbildungszentren für die Ni_4Ti_3 -Phase wirken, ist die geeignete Glüh Temperatur und Glühzeit stark vom Verformungsgrad des Materials abhängig. Nach fünfminütiger Wärmebehandlung mit einer um 50°C niedrigeren Glüh Temperatur (500°C) war bereits eine um 60 MPa geringere Plateauspannung für die spannungsinduzierte Martensitbildung aufzuwenden. Die erreichten Plateauspannungen werden somit vom Ausscheidungs- und Erholungszustand des Materials bestimmt. Zur Einstellung gleichbleibender Formgedächtniseigenschaften wurden daher an den Ni_{51}Ti -Bleichen die Wärmebehandlungs- und Abkühlbedingungen in engen Grenzen eingehalten.

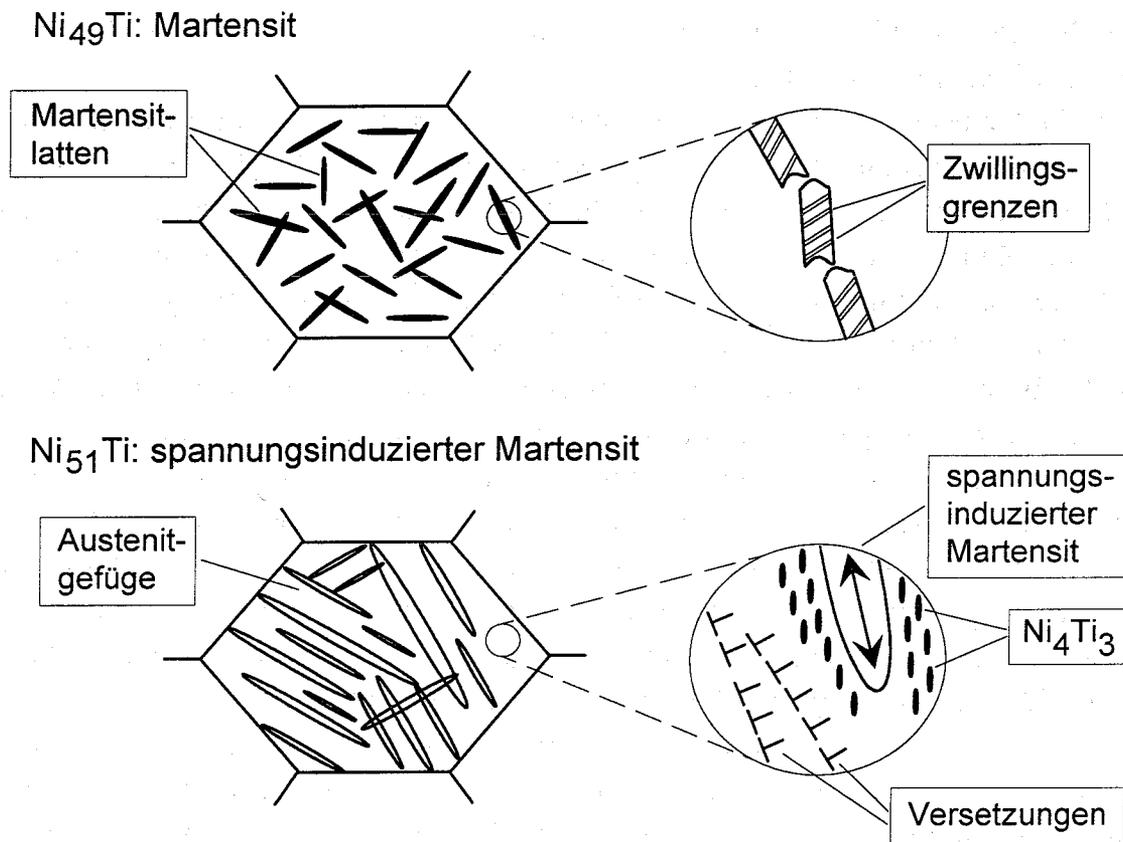


Bild 5.2: Schematische Darstellung der Martensitmorphologie von Ni_{49}Ti (oben) und Ni_{51}Ti (unten) bei lichtmikroskopischer bzw. elektronenmikroskopischer Betrachtung

Aus den Gefügeuntersuchungen wurde eine schematische Darstellung der Martensitmorphologie von Ni_{49}Ti und des spannungsinduzierten Martensits in Ni_{51}Ti auf lichtmikroskopischer und elektronenmikroskopischer Ebene abgeleitet, **Bild 5.2**. Die pseudoplastische Verformbarkeit des martensitischen Ni_{49}Ti -Gefüges beruht danach auf innerhalb der Martensitlatten hoch beweglichen Zwillingsgrenzflächen. Spannungsfelder um Versetzungen können die Zwillingsverformung ebenso wie die Martensitbildung beim Abkühlen behindern. Von den inkohärenten Ti_2Ni -Ausscheidungen wird nur eine

untergeordnete Wechselwirkung erwartet. Die zerklüftete Lattenstruktur von Ni_{49}Ti hat nach den vorliegenden Beobachtungen die Beweglichkeit der Zwillingsgrenzen nicht entscheidend beeinträchtigt. In der austenitischen Legierung Ni_{51}Ti ist die spannungsinduzierte Martensitbildung von der Wechselwirkung mit Spannungen um kohärente Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen geprägt. Gerichtete Spannungsfelder können demnach die bevorzugte Bildung weniger Martensitvarianten begünstigen, die erholte Versetzungsanordnung ließ hier nur eine geringere Wechselwirkung erwarten.

Schweißnähte beider Legierungen zeigten im Querschliff eine taillenförmige Schmelzzone mit einem Übergang von stengelartigem zu globularem Kristallitwachstum (siehe Bilder 4.10 und 4.14). Aufgrund des anfänglich hohen Temperaturgradienten erfolgte zunächst die gerichtete Erstarrung von Stengelkristalliten zur Nahtmitte hin. Im weiteren Erstarrungsverlauf wurde der hohe Temperaturgradient mit fortschreitendem Wachstum der Stengelkristallite abgebaut, so daß ein spontaner Umschlag in eine globulare Kristallmorphologie erfolgte. Die globularen Körner waren zur Nahtmitte hin zunehmend vergrößert, an der länglichen, nach außen gerichteten Korngestalt war das Zusammentreffen der beiden Erstarrungsfronten zu erkennen. Die Gefügeausbildung im Schweißgut läßt sich somit auf die sich verändernden Kristallisationsbedingungen bei der Erstarrung [126] zurückführen.

Aufgrund der Gefügezusammensetzung (Grundmaterial, Wärmeeinflußzone, Schmelzzone) war an geschweißten NiTi-Blechen eine Anisotropie der mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Im Zugversuch war daher mit mehrachsigen Spannungszuständen zu rechnen, weshalb bei der mechanischen Prüfung geschweißter Verbindungen grundsätzlich von einer technologischen Prüfung auszugehen ist. Innerhalb des Schweißgutes wurde in der Nahtmitte eine Brucheinleitung aufgrund metallurgischer Kerbwirkung erwartet. Mit zusätzlichen Spannungsüberhöhungen in der Nahtmitte war zu rechnen, da dort ein leichter Nahtrückfall zu einer Querschnittsverminderung führte. Vereinzelt Poreneinschlüsse waren im Schweißgut beider Materialien vorhanden, ein Einfluß auf das Versagensverhalten war jedoch im Zugversuch nicht nachzuweisen. Dieser Zusammenhang wurde auf die Form der Gaseinschlüsse zurückgeführt, da von kugelförmigen Poren bei äußerer Belastung eine relativ geringe Kerbwirkung ausgeht.

Im Schliffbild war mit zunehmender Entfernung vom Schweißgut eine feinkörnigere Übergangszone zum thermisch unbeeinflussten Grundmaterial hin zu erkennen. Diese Ausbildung der Wärmeeinflußzone war mit einer Rekristallisation der gewalzten Bleche zu erklären. Aufgrund des von der Strahleinwirkstelle nach außen abfallenden Temperaturprofils war dort eine geringere Triebkraft für den Rekristallisationsprozeß gegeben. Die zunehmende Feinkörnigkeit des Gefüges am Rand der Wärmeeinflußzone belegte eine bereits abgeschlossene Primärrekristallisation, ohne ein weiteres Kornwachstum zu ermöglichen. Im Anschluß an die Übergangszone war eine Erholung des Gefüges zu erwarten, hierbei ist ein Nachweis bei lichtmikroskopischer Untersuchung generell nicht möglich. Beim Vergleich von Gefügaufnahmen beider Legierungen wurden unterschiedliche Abmessungen des korngefeinten Übergangsbereiches zwischen Schweißgut und Grund-

material festgestellt. Der unterschiedliche Verformungsgrad beider Materialien wurde als Ursache für eine geringere Rekristallisationsneigung und somit für eine schmalere Wärmeinflußzone beim Schweißen von Ni₅₁Ti-Blechen angesehen.

An Verbindungen der Legierung Ni₄₉Ti war ein geradliniger Bruchverlauf in der Nahtmitte ohne Brucheinschnürung zu beobachten (Bild 4.26, links). Bei Bruchflächenuntersuchungen an zerrissenen Zugproben waren wabenfreie Trennbruchflächen in einem zeiligen Erstarrungsgefüge zu erkennen, Bild 4.27. In hochauflösenden REM-Aufnahmen konnten feine Partikel mit typischen Abmessungen von ca. 100 nm auf den Bruchflächen beobachtet werden, Bild 4.29. Diese zeigten bei AES-Analysen eine deutlich Ti-reichere Zusammensetzung als die umgebende NiTi-Matrix. Bereits bei lichtmikroskopischer Untersuchung war eine Belegung der Korngrenzen mit einer "weißen Phase" festzustellen (Bild 4.11). Durch TEM-Untersuchungen wurden linienförmige Ansammlungen von Ausscheidungsteilchen an den Korngrenzen nachgewiesen (Bild 4.12). Die Partikel wurden durch EDX und Elektronenbeugung als Ti₂Ni-Phase identifiziert, EELS-Analysen belegten einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt der Teilchen. Das spröde Versagen von Schweißnähten der Ti-reichen Legierung wird daher auf sauerstoffstabilisierte Ti₂Ni-Ausscheidungen entlang der Korngrenzen im Schweißgut zurückgeführt. Der makroskopisch erkennbare, geradlinige Bruchverlauf in der Nahtmitte war mit Spannungsüberhöhungen durch metallurgische Kerbwirkung und Nahrückfall zu erklären.

Aus den unterschiedlichen kubischen Gitterparametern ist auf eine Inkohärenz der Ti₂Ni-Ausscheidungen (kubisch flächenzentriert, $a = 1,132$ nm) mit NiTi (kubisch primitiv, $a = 0,302$ nm) zu schließen. Bei mechanischer Belastung wird die Festigkeit der Korngrenzen durch die inkohärente Ausscheidungsphase daher so weit vermindert, daß frühzeitiges Korngrenzenversagen eine Einleitung plastischer Deformation in das Korninnere unmöglich macht. Härtemessungen zeigten in der Fügezone an nicht wärmebehandelten Blechen (Anlieferungszustand) keine Aufhärtung im Schweißgut, Bild 4.42. Bei TEM-Untersuchungen waren in der Matrix lediglich vereinzelt liegende Ti₂Ni-Partikel in geringer Flächendichte zu finden, so daß eine Härtesteigerung durch die Ausscheidungen nicht möglich war.

Die Bildung der Ti-reichen Korngrenzenphase im Schweißgut ist anhand des Phasendiagrammes (Bild 2.3) durch Ausscheidung aus einer übersättigten, Ti-reichen Matrix beim Unterschreiten der Löslichkeitslinie während der Abkühlung zu erklären. Da Sauerstoff die Ausscheidung begünstigt, ist im Hinblick auf die Schweißbeignung Ti-reicher Legierungen die Verwendung sauerstoffarmer Materialien zu empfehlen. Im Fügeprozeß sollten hohe Abkühlgeschwindigkeiten angestrebt werden, da so die Keimbildung der Ausscheidungsphase verzögert werden kann. Die Anwendung hochenergetischer Strahlquellen (wie z. B. das Laserstrahlschweißen) scheint daher im Bezug auf eine Unterdrückung des Ausscheidungsvorganges günstig zu sein.

Während bei lichtmikroskopischer Betrachtung eine martensitische Lattenstruktur im Ni₄₉Ti-Schweißgefüge nicht festzustellen war, konnten im TEM feine Martensitlatten mit maximalen Breiten von 20 nm nachgewiesen werden, Bild 4.12. Das Martensitgefüge war nicht homogen, sondern von austenitischen Bereichen durchzogen. Schon im Ausgangs-

material wurden stark zerklüftete Martensitlatten beobachtet. Die Anordnung und Orientierung der Martensitlatten war dagegen im Schweißgefüge noch deutlich unregelmäßiger. Aus der Gefügeuntersuchung allein war nicht vorherzusagen, ob eine Martensit-Austenit-Umwandlung im Schweißgut möglich ist. Nachdem bei DSC-Messungen an vollständig umgeschmolzenen Ni_{49}Ti -Proben ein Phasenübergang bei definierten Umwandlungstemperaturen nachgewiesen wurde, war auf einen Erhalt des Formgedächtniseffektes in der Fügezone zu schließen. Die mechanische Prüfung im Zugversuch belegte schließlich ein funktionierendes Formgedächtnis sowohl an lasergeschweißten Verbindungen, als auch im simulierten Schweißgefüge umgeschmolzener Proben. Das Funktionieren des Formgedächtniseffektes läßt sich auf die im Schweißgut selbst nachzuweisende Lattenstruktur zurückführen. Entsprechend dem in Bild 5.2 dargestellten Modell ist die Grenzflächenmobilität durch innerhalb der Martensitlatten bewegliche Zwillingsgrenzen zu erklären. Weder die Inhomogenität des Martensitgefüges, noch die starke Zerklüftung der Latten haben nach den vorliegenden Beobachtungen zu einer Unterdrückung der Phasenumwandlung geführt. Für eine noch weitgehendere Klärung des Zusammenhanges zwischen dem Gefüge und dem Funktionieren des Formgedächtniseffektes konnte das komplexe Gefügebild im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht herangezogen werden. Eine Wechselwirkung zwischen der Defektstruktur von Ni_{49}Ti und der Grenzflächenmobilität beim Martensitübergang wurde daher aus der Prüfung der mechanischen und thermischen Umwandlungseigenschaften im Zugversuch bzw. bei den DSC-Messungen abgeleitet.

Lasergeschweißte Verbindungen der pseudoelastischen Legierung Ni_{51}Ti zeigten im Zugversuch eine Bruchverzweigung von der Schmelzzone in das Grundmaterial und eine deutliche Einschnürung des Schweißgutes (Bild 4.26, rechts). Bei Untersuchung der Bruchflächen im REM wurden innerhalb des gerichteten Erstarrungsgefüges vielfältig verzweigte Gleiterrassen beobachtet (Bild 4.31), Kornausbrüche waren dagegen nicht zu erkennen. Auf den Gleitflächen waren feine, transkristallin verlaufende Bruchwaben festzustellen (Bild 4.32), die auch bei hoher Vergrößerung keine Einschlüsse aufwiesen. Das Versagensbild wies somit im Gegensatz zur Legierung Ni_{49}Ti auf ein duktileres Verhalten des Schweißgutes hin. Diese Interpretation stimmte mit der ausgeprägten plastischen Verformbarkeit des vollständig umgeschmolzenen Gefüges im Zugversuch überein. Nachdem bei TEM-Untersuchungen im Schweißgut keine Ausscheidungen an Korngrenzen nachzuweisen waren, kann die Duktilität der Ni_{51}Ti -Verbindungen auf die hohe Korngrenzenfestigkeit des Schweißgutes zurückgeführt werden.

Bei Härtemessungen war im Schweißgut von Ni_{51}Ti -Verbindungen ein Härteabfall festzustellen (Bild 4.43), der auf ein grobkörniges, versetzungsarmes Erstarrungsgefüge zurückgeführt wurde. Im austenitischen Schweißgefüge waren keine Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen zu finden, nur vereinzelt lagen Ti_2Ni -Partikel vor. Die gute Duktilität der Verbindungen läßt sich somit auf die geringe Ausscheidungsdichte des Schweißgutes zurückführen. Da die Keimbildung der Ni_4Ti_3 -Phase im Grundmaterial an Versetzungen erfolgte, war eine Ausscheidung im versetzungsarmen Schweißgefüge nicht möglich. Dagegen konnten bei der Erstarrung Ti_2Ni -Teilchen gebildet werden, was für die hohe

Keimbildungsgeschwindigkeit dieser Phase spricht. Deren Vorliegen im Schweißgut des Ni-reichen Materials zeigt, daß Ausscheidungen trotz schneller Abkühlung auch beim Laserschweißen nicht vollständig zu unterdrücken sind. Die inkohärenten Teilchen konnten aufgrund ihres geringen Volumenanteils zu einer Härtesteigerung nicht beitragen. Durch das stabile Vorliegen des Schweißgefüges im austenitischen Zustand war auch eine Umwandlungshärtung nicht möglich.

Im Zugversuch war die geringe Verfestigung vollständig umgeschmolzener Proben bei plastischer Verformung zu erkennen, Bild 4.59. Zur spannungsinduzierten Martensitbildung waren am Schweißgut wesentlich geringere Spannungen aufzubringen, was auf die geringe Versetzungsdichte des Gefüges hinwies. Der Verlauf der σ/ϵ -Kurve war dabei stark verändert, die Verformung erinnerte eher an eine Martensitkurve, als an ein Umwandlungsplateau. Nach Entlastung des Schweißgutes wurde keine nennenswerte Rückverformung festgestellt (Bild 4.69), weshalb auf einen völligen Verlust des pseudoelastischen Verhaltens geschlossen wurde. Das deutlich veränderte Deformationsverhalten war auf spannungsinduzierten Martensit zurückzuführen, der ganze Bereiche des austenitischen Schweißgutes durchzog (Bild 4.15). Die Bildung von spannungsinduziertem Martensit wies auf erhebliche innere Spannungen bei der Erstarrung hin. Bei Belastung im Zugversuch konnten in die Austenitkörner spannungsinduziert Martensitlatten wachsen, die große Umwandlungsdehnungen freigaben. Der im Schweißgut bereits vorliegende Martensit konnte durch Zwillingsbewegung verformen, wie dies an der Martensitkurve von Ni₄₉Ti zu verfolgen war. Durch beide Gefügebestandteile war somit eine σ/ϵ -Kurve zu erklären, die auf überlagerte Verformungsmechanismen eines zweiphasigen Gefüges (Austenit + Martensit) hinwies.

Da im Schweißgut von Ni₄₉Ti ein funktionierender Formgedächtniseffekt festgestellt wurde, war der Verlust des pseudoelastischen Verhaltens im Schweißgut der Ni₅₁Ti-Legierung (Bild 4.69) auffällig. Es wurde angenommen, daß in Ni₅₁Ti gerichtete Spannungsfelder um kohärente Ni₄Ti₃-Ausscheidungen mit den wachsenden Martensitlatten wechselwirken. Diese Ausscheidungen wurden beim Schweißen aufgelöst und bei der Erstarrung der Schmelze nicht mehr gebildet. Somit war anzunehmen, daß gerichtete Spannungsfelder um die Ausscheidungsteilchen einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der spannungsinduzierten Martensitumwandlung von Ni₅₁Ti nehmen können. Eine Wechselwirkung mit Ausscheidungen kann jedoch nur durch mikroskopische Untersuchung während der spannungsinduzierten Martensitbildung nachgewiesen werden. Weitergehende Untersuchungen könnten daher klären, ob gerichtete Spannungen als notwendige Voraussetzung für das pseudoelastische Verhalten anzusehen sind. Sollte sich dies bestätigen, muß davon ausgegangen werden, daß das pseudoelastische Verhalten im Ni₅₁Ti-Schweißgefüge auch durch Glühungen nicht wieder hergestellt werden kann. Mit der geringen Versetzungsdichte des Schweißgutes fehlen die notwendigen Kristallisationskeime für die Ausscheidung der Ni₄Ti₃-Phase.

Durch **Wärmebehandlungen** lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Bleche sollte der Ausscheidungs-
zustand im Schweißgut verbessert werden, um an den spröde versagenden Verbindungen
ein duktileres Verhalten zu erreichen. Glühungen an Luft waren bei 600°C und einer Dauer
von vier Stunden möglich, ohne daß eine Oxidation zu beobachten war. Bei dieser Tempe-
ratur setzte stärkere Oxidation erst bei längeren Zeiten ab etwa 24 Stunden ein. Eine vier-
stündige Glühung bei 900°C führte jedoch zu einem starken Aufwachsen einer TiO₂-
Schicht in einer Stärke von 30 µm (Bild 4.17). Darunter wurde nach Ni-reichen Zwischen-
schichten eine ca. 50 µm starke, an Ti verarmte Zone festgestellt. In Bild 4.19 wurde aus
AES- und ESMA-Untersuchungen ein Ni:Ti-Konzentrationsprofil über dem Abstand von
der Blechoberfläche aufgetragen. Daraus konnte folgender Reaktionsablauf nachvollzogen
werden: da NiTi bei 900°C in Anwesenheit von Sauerstoff instabil vorliegt [136], erfolgt
eine Oxidation gemäß $\text{NiTi (900}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Ni}$. Während die sauerstoffgebundene Ti-
reiche Zone an der Oberfläche anzutreffen war, wurde überschüssiges Nickel in
darunterliegenden Schichten abgelagert, so daß ein sprungartiger Konzentrationsausgleich
über die Tiefe erfolgte. Aus dem Blechinneren konnte Ti zur Oberfläche diffundieren und
hinterließ eine an Ti verarmte Matrix. Diese Ti-verarmte Oberflächenzone war
lichtmikroskopisch an von Martensitlatten freien Körnern zu erkennen (Bild 4.17, rechts).
Aus der Literatur [72] war von NiTi-Legierungen eine starke Abhängigkeit der
Umwandlungstemperaturen von der Ni-Konzentration bekannt. Ab einem Ni-Gehalt von
etwa 51,5 Atom-% wurde dort ein Steilabfall der M₅-Temperatur beschrieben, bei
geringeren Ni-Gehalten erreichte die M₅-Temperatur einen Plateauwert ohne starke
Konzentrationsabhängigkeit. Aus der chemischen Analyse von Ni₄₉Ti war ein Ni-Gehalt
von ca. 49,5 Atom-% bekannt. ESMA-Untersuchungen belegten beim Oxidationsvorgang
eine Ni-Anreicherung um 1,5 Atom-% gegenüber der Matrix. Eine starke Ni-Anreicherung
konnte somit die Konzentration in den Bereich des Steilabfalls der M₅-Temperatur
verschieben. Die veränderte Oberflächenzone wurde daher mit einem Abfall der M₅-
Temperatur durch Ti-Verarmung erklärt, so daß Austenitkörner in der Oberflächenzone der
martensitischen Legierung stabil vorlagen.

Um bei weiteren Untersuchungen eine Oxidation der Ni₄₉Ti-Bleche zu verhindern, wurden
die nachfolgenden Wärmebehandlungen unter Luftabschluß durchgeführt. Nach ein-
stündiger Glühung bei 600°C lag die Ti₂Ni-Phase im Schlibbild klar erkennbar an den
Korngrenzen des Schweißgutes vor. Eine mechanische Prüfung wärmebehandelter Proben
ergab im Zugversuch sogar eine weiter reduzierte Versagensspannung, ohne daß eine
plastische Verformung der Proben möglich war, Bild 4.56. Die schlechteren mechanischen
Eigenschaften wurden daher auf eine Ostwaldreifung der Ti₂Ni-Phase während der Wärme-
behandlung zurückgeführt. An der Feinkörnigkeit des Grundmaterials neben der Fügezone
war eine Rekristallisation zu erkennen, worauf auch der starke Härteabfall (Bild 4.45)
hinweist. Bei der Belastung der martensitischen Proben war entsprechend eine geringe
Spannung zur pseudoplastischen Zwillingsverformung aufzuwenden. Die bei der Glühung
nur geringfügig verminderte Härte des Schweißgefüges war ebenfalls mit der geringen
Versetzungsdichte zu erklären. Eine Rekristallisation war hier nicht möglich, da der

kritische Verformungsgrad nicht erreicht wurde. Der Härteabfall des Schweißgefüges wird somit auf einen Versetzungsabbau bei der Wärmebehandlung zurückgeführt.

Nach einstündiger Wärmebehandlung bei 900°C war gegenüber der 600°C-Glühung ein grobkörnigeres Gefüge im Grundmaterial zu erkennen, Bild 4.20. Die höhere Glüh-temperatur ermöglichte bei gleicher Glühdauer ein weiteres Kornwachstum. Ein weiterer Härteabfall im Schweißgut (Bild 4.45) wurde auf einen Versetzungsabbau zurückgeführt. Bei der höheren Glüh-temperatur laufen Diffusionsvorgänge schneller ab, weshalb bei gleicher Glühdauer ein stärkerer Defektabbau möglich war. Auffällig war im Vergleich zur 600°C-Glühung die deutlich größere Härte des Grundmaterials (Bild 4.45), die mit der Rekristallisation des Gefüges nicht erklärt werden kann. Ursache dafür ist vielmehr ein Ausscheidungsmechanismus, welcher der Rekristallisation überlagert war. Zur Einleitung der Zwillingsdeformation des Martensitgefüges war an den bei 900°C geglühten Ni₄₉Ti-Verbindungen eine im Vergleich zur 600°C-Glühung höhere Streckgrenze zu überwinden, Bild 4.56. Eine Veränderung der Plateauspannung stand daher ebenso wie nach der 600°C-Glühung im Zusammenhang mit der Härte der NiTi-Matrix. Beim Nachweis des Formgedächtniseffektes im Zugversuch wurden an den wärmebehandelten Proben große irreversible Dehnungen von ca. 2 % festgestellt (Bild 4.66). Diese können mit einer Behinderung der sich beim Phasenübergang bewegenden Martensitgrenzflächen durch Ti₂Ni-Ausscheidungen erklärt werden.

Nach einstündiger Wärmebehandlung bei 900°C wurde noch kein deutlicher Festigkeitsanstieg an den lasergeschweißten Proben erreicht, Bild 4.56. Die unveränderte Versagensspannung läßt sich mit den im Schweißgut noch deutlich nachzuweisenden Ti₂Ni-Ausscheidungen erklären. Nach einer 24-stündigen Glühung bei 900°C wurde an den Ni₄₉Ti-Verbindungen im Zugversuch ein deutlicher Festigkeitsanstieg beobachtet, Bild 4.56. Im Schweißgut war eine von der Oberfläche ausgehende Auflösung der Ti₂Ni-Ausscheidungen zu erkennen (Bild 4.22), wodurch die Korngrenzenfestigkeit in diesem Bereich anstieg. Die Härte des Grundgefüges war nach 24 Stunden gegenüber der einstündigen Glühung kaum vermindert (Bild 4.45), weshalb eine unveränderte Streckgrenze zur Einleitung der Zwillingsdeformation zu überwinden war. Auch das Schweißgut zeigte nur eine geringfügig abfallende Härte. Daraus wurde auf mit zunehmender Glühzeit nur langsam fortschreitende Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge geschlossen.

Durch eine 200-stündige Wärmebehandlung bei 900°C wurde die Festigkeit und Duktilität der lasergeschweißten Ni₄₉Ti-Verbindungen weiter verbessert (Bild 4.56). Die bessere Verformbarkeit war auf die fast vollständige Auflösung der Ti₂Ni-Ausscheidungen im Schweißgut (Bild 4.23) zurückzuführen. Aus dem Phasendiagramm (Bild 2.3) war diese mit der bei 900°C maximalen Ti-Löslichkeit der NiTi-Phase zu erklären. Da der Auflösungs-vorgang rein diffusionsgesteuert ist und Temperaturen von maximal 984°C in der festen Phase zulässig waren, konnte lediglich die Glühdauer als freier Parameter bei der Wärmebehandlung verändert werden. An den geglühten Proben wurde ein deutlich verbesserter Formgedächtniseffekt beobachtet (Bild 4.66), da eine Wechselwirkung der Martensitgrenzflächen mit Ausscheidungsteilchen nach der Auflösung der Ti₂Ni-Partikel nicht mehr

möglich war. Aufgrund des deutlichen Härteabfalls im Grundmaterial gegenüber einer 24-stündigen Glühung (Bild 4.45) war lediglich eine niedrige Streckgrenze zur Zwillingsverformung der martensitischen Proben zu überwinden.

Eine einstündige Glühung bei 1010°C führte an den Ni₄₉Ti-Verbindungen zu einer deutlich verminderten Zugfestigkeit (Bild 4.56). Die Härte des Grundmaterials und des Schweißgefüges war im Vergleich zu der einstündigen Glühung bei 900°C stark erhöht, Bild 4.45. Diese Beobachtung wurde auf die nach der 1010°C-Wärmebehandlung im Schweißgut wie im Grundmaterial nachweisbaren Ti₂Ni-Ausscheidungen (Bild 4.24) zurückgeführt. Das schlechte Formgedächtnisverhalten mit einer großen irreversiblen Dehnung von 2 % (Bild 4.66) sprach für eine Behinderung der Martensitgrenzflächen durch Spannungsfelder um die Ausscheidungen. Das Vorliegen der Ti₂Ni-Ausscheidungen nach deren Aufschmelzen oberhalb von 984°C ist durch eine Wiederausscheidung aus dem schmelzflüssigen Zustand zu erklären. Eine peritektische Reaktion $\text{NiTi} + \text{L} (984^\circ\text{C}) \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ti}_2\text{Ni}$ führt nach dem Phasendiagramm (Bild 2.3) beim Abkühlen zunächst zu einer Kristallisation der NiTi-Phase. Da bei weiterer Abkühlung der an Ti angereicherten Restschmelze der Löslichkeitsbereich von NiTi unterschritten wird, erstarrt die Ti₂Ni-Phase um die zuerst gebildeten NiTi-Kristallite herum. Beim Abschrecken der in Quarzampullen eingeschweißten Proben waren nur begrenzte Abkühlgeschwindigkeiten zu erreichen. Eine Unterdrückung der peritektischen Umwandlung war daher nicht möglich.

Von den durchgeführten Wärmebehandlungen sind insbesondere Glühungen bei 900°C geeignet, um den Ausscheidungszustand der lasergeschweißten Ni₄₉Ti-Verbindungen zu verbessern. Bei Glühzeiten von 24 Stunden war eine verbesserte Festigkeit zu erreichen, jedoch waren große irreversible Dehnungen beim Nachweis des Formgedächtniseffektes in Kauf zu nehmen. Erst noch längere Glühzeiten führten zu einem verbesserten Formgedächtniseffekt. Überlagerte Erholungs-, Rekristallisations- und Ausscheidungsvorgänge verursachten eine Veränderung des Deformations- und Umwandlungsverhaltens. Die Empfehlung einer geeigneten Wärmebehandlung kann daher nur unter Abwägung der verschiedenen Eigenschaftsänderungen erfolgen. Da die starke Oxidationsneigung der NiTi-Legierungen Glühungen bei 900°C nur unter Luftabschluß oder Schutzgasatmosphäre erlaubt, ist zusätzlich die Wirtschaftlichkeit der Glühprozesse zu überprüfen.

5.3 Mechanische Eigenschaften

Die nach dem Schweißen gegenüber dem Ausgangsmaterial veränderten mechanischen Eigenschaften wurden durch **Härtemessungen** über die Fügezone bestimmt (Kapitel 4.3). In Bild 5.3 wurde für Ni₄₉Ti (oben) und für Ni₅₁Ti (unten) die Härte des gewalzten Anlieferungszustandes, die Härte nach der jeweiligen Konditionierungsglühung und die Härte geschweißter Verbindungen zusammengestellt. Für Ni₄₉Ti-Verbindungen, die nach der Konditionierungsglühung (25 min bei 400°C) verschweißt wurden, sind zusätzlich die nach einer Zwischenabkühlung auf -40°C gemessenen Werte angegeben.

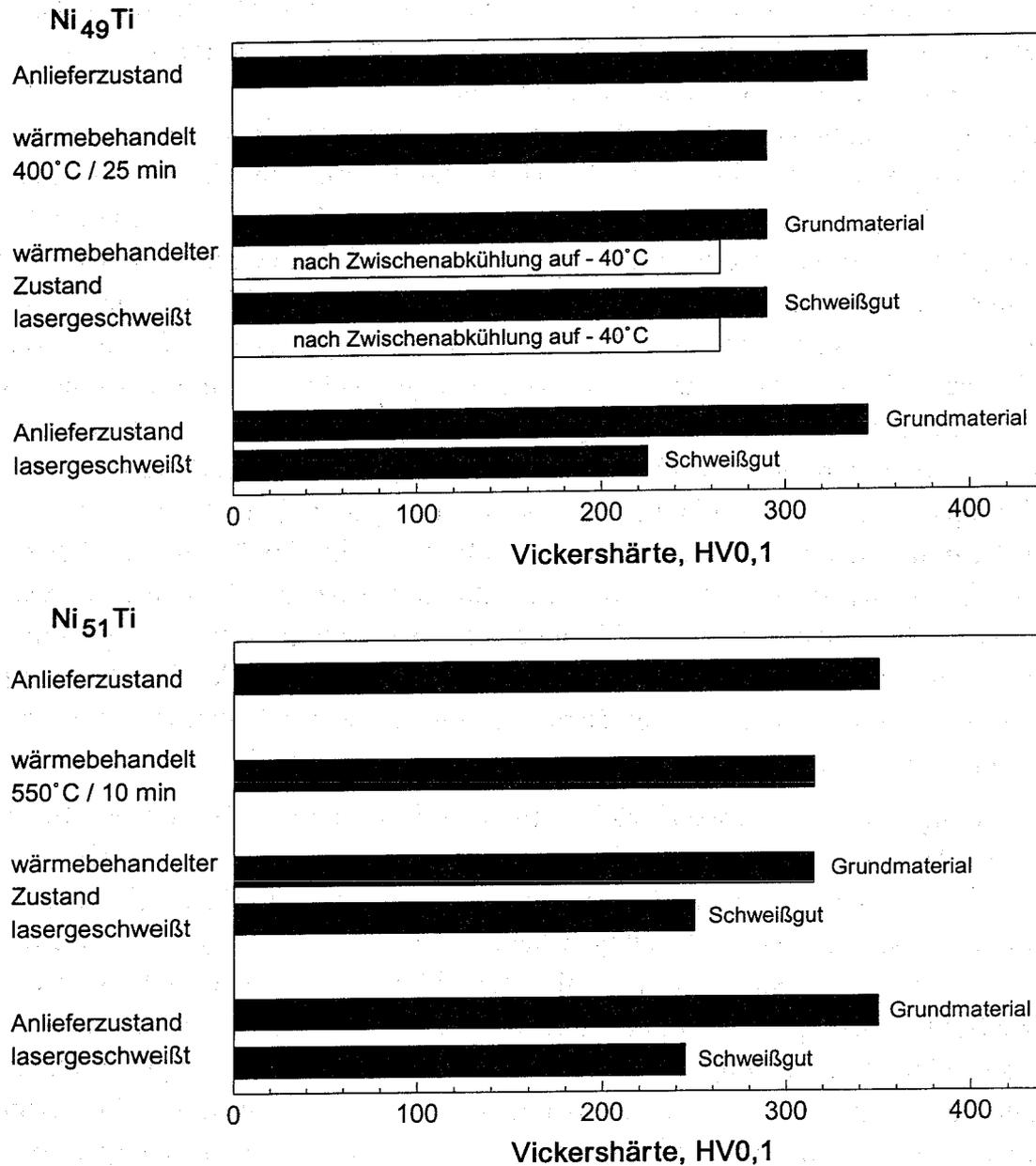


Bild 5.3: Raumtemperatur-Härte von Ni₄₉Ti (oben) und von Ni₅₁Ti (unten) im Anlieferzustand, nach der Konditionierungsglühung und nach dem Schweißen

Härteverläufe lasergeschweißter Ni₄₉Ti-Bleche zeigten einen konstanten Härtewert von 290 HV_{0,1} ohne signifikante Änderung in der Fügezone (Bild 4.41). An Verbindungen, die vor der Messung auf - 40°C abgekühlt wurden, war nach erneuter Erwärmung auf Raumtemperatur ein niedrigeres Härteniveau (265 HV_{0,1}) festzustellen. Die Hysterese der mechanischen Eigenschaften von Formgedächtnislegierungen ist bekannt und wurde auch an einer NiTi-Legierung (49,5 Atom-% Ni) bei temperaturabhängigen Härtemessungen [115] bestätigt, Bild 5.4. Dieses Material zeigte den Austenitübergang beim Aufheizen deutlich oberhalb Raumtemperatur, wandelte jedoch beim Abkühlen aufgrund einer Umwandlungshysterese verzögert in Martensit um. Da der Austenit von NiTi-Legierungen eine größere Härte aufweist als das Martensitgefüge [83, 115], sind mit dem verbleibenden

austenitischen Phasenanteil beim Abkühlen höhere Härtewerte verbunden, als im Aufheizzyklus.

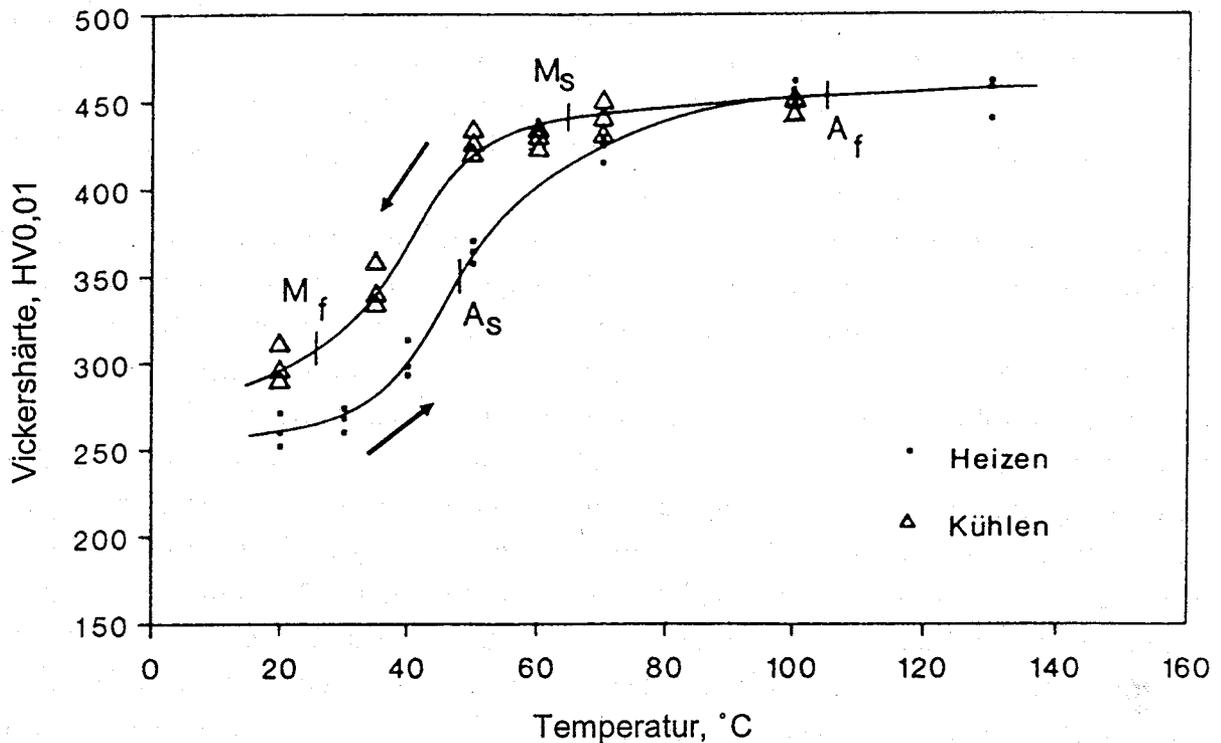


Bild 5.4: Temperaturabhängigkeit der Härte einer NiTi-Legierung (49,5 Atom-% Ni) [115]

Eine ausgeprägte Umwandlungshysterese wurde auch bei den eigenen DSC-Messungen an Ni₄₉Ti (Bild 4.33) beobachtet. Die Martensitumwandlung war hier ebenfalls bei Raumtemperatur nicht vollständig abgeschlossen ($M_f = -4^\circ\text{C}$), so daß ein austenitischer Phasenanteil nach Abkühlung auf Raumtemperatur vorlag. Dieser wandelte bei der Zwischenabkühlung auf -40°C in Martensit um, so daß die unterschiedlichen Härteniveaus von Ni₄₉Ti-Verbindungen auf eine umwandlungsbedingte Hysterese zurückgeführt wurden. Da DSC-Messungen am Schweißgefüge eine definierte Phasenumwandlung belegten (Bild 4.37), war eine Härtehysterese in der Fügezone ebenso festzustellen, wie im Grundmaterial. Es muß allerdings betont werden, daß die Härtewerte nur nach Mittelwertbildung aus mehreren Einzelmessungen diskutiert werden konnten, da aufgrund der Meßungenauigkeit Abweichungen von $\pm 10 \text{ HV}_{0,1}$ zu erklären waren. Aussagen über ein verändertes Hystereseverhalten des Schweißgefüges, das nach den DSC-Messungen aufgrund erhöhter Umwandlungstemperaturen zu erwarten war, sollen daher im Rahmen dieser Untersuchung nicht getroffen werden.

Der konstante Härteverlauf über die Fügezone von Ni₄₉Ti war ungewöhnlich, da das aus dem Erstarrungsvorgang resultierende Schweißgefüge (stengelartige und globulare Kristallite in der Schweißnaht, rekristallisierte Körner unterschiedlicher Größe in der Wärmeeinflußzone) Härteunterschiede erwarten ließ. Die unveränderte Härte geschweißter Ni₄₉Ti-Bleche mit eingestelltem Formgedächtnis wird auf zwei gegenläufige Mechanismen zurückgeführt. Die 400°C -Glühung zur Konditionierung bewirkte im Grundmaterial einen

Versetzungsabbau, der mit einem Härteabfall vom Wert des kaltverformten Gefüges (345 HV_{0,1}) auf eine Härte von 290 HV_{0,1} einherging. Durch den Schweißprozeß wurde im Erstarrungsgefüge eine Umwandlungshärtung ausgelöst, da das Material bei der Abkühlung auf Raumtemperatur die Martensitumwandlung vollständig durchlief ($M_f = 41^\circ\text{C}$). Nach den vorliegenden Ergebnissen führten beide Mechanismen im Grundmaterial wie im Schweißgut gerade zu einem konstanten Härteniveau. Eine Härtesteigerung durch Ausscheidungsphasen war nicht festzustellen, da im Schweißgut von Ni₄₉Ti lediglich inkohärente Ti₂Ni-Ausscheidungen an den Korngrenzen zu finden waren.

Ein deutlicher Härteabfall in der Schmelzzone konnte lediglich beim Verschweißen nicht konditionierter Ni₄₉Ti-Bleche (Anlieferungszustand) nachgewiesen werden, Bild 5.3. An diesen Verbindungen wurde die Tieflage des Härtewertes (225 HV_{0,1}) in einer Meßlänge von 0,6 mm beobachtet. Diese Abmessung stimmte mit der lichtmikroskopisch feststellbaren Breite der Schweißnaht überein. Vom Schweißgut aus stieg die Härte innerhalb eines Millimeters kontinuierlich auf den Wert des kaltverformten Grundmaterials an, so daß hier von einer ausgeprägten Wärmeeinflußzone gesprochen werden kann. Die Abgrenzung einer Wärmeeinflußzone war an den Ni₄₉Ti-Verbindungen mit eingestelltem Formgedächtniseffekt durch Härtmessungen nicht möglich. Die Abmessung der Wärmeeinflußzone, die am nicht konditionierten Material zu beobachten war (gesamte Breite: 2,5 mm), kann jedoch als obere Grenze für den Einfluß des Fügeprozesses angesehen werden. Da nach der 400°C-Glühung durch Versetzungsabbau eine geringere Triebkraft zur Rekristallisation gegeben ist, kann bei gleicher Prozeßführung eine geringere Gefüge- und Eigenschaftsveränderung beim Schweißen des konditionierten Materials erwartet werden.

An **Ni₅₁Ti-Blechen**, die zur Einstellung der definierten Martensitumwandlung bei 550°C geglüht und anschließend verschweißt wurden, war ein steiler Härteabfall in der Fügezone zu beobachten, Bild 4.43. Die Wärmebehandlung bei 550°C bewirkte im Grundmaterial lediglich einen Härteabfall vom Wert der gewalzten Bleche (350 HV_{0,1}) auf eine Härte von 315 HV_{0,1}. Eine Überlagerung des Versetzungsabbaus während der Glühung mit einer gleichzeitigen Ausscheidung der kohärenten Ni₄Ti₃-Phase kann den relativ geringen Härteabfall erklären. In der Schmelzzone wurde ein Wert von 250 HV_{0,1} bestimmt. Die geringe Härte war hier auf das versetzungsarme, nur vereinzelt von inkohärenten Ti₂Ni-Ausscheidungen durchsetzte Schweißgefüge zurückzuführen. Vor der Messung auf -40°C abgekühlte Bleche zeigten im Gegensatz zu Ni₄₉Ti-Verbindungen ein unverändertes Härteniveau. Da aus den DSC-Messungen bei Raumtemperatur ein stabiles Vorliegen der Ni₅₁Ti-Legierung im austenitischen Zustand bekannt war ($A_f = 12^\circ\text{C}$, Bild 4.35), war hier eine Härtehysterese nicht festzustellen. Am Rand der Schweißnaht wurde ein sprunghafter Anstieg auf die Härte des Grundmaterials beobachtet. Dieser war aus dem Gefügebild (Bild 4.14) nicht zu erklären, das eine Rekristallisation in der Wärmeeinflußzone belegt.

Um diese Frage zu klären, wurden Ni₅₁Ti-Bleche im gewalzten Anlieferungszustand verschweißt. Härtmessungen an den Verbindungen ergaben einen ausgeprägten Übergang vom Härtewert des Grundgefüges auf die Härte des Schweißgutes in einer Wärmeeinflußzone, Bild 4.44. Der Steilabfall der Härte von Ni₅₁Ti-Verbindungen mit eingestellter Martensitumwandlung läßt sich somit auf das rekristallisierte Gefüge

zurückführen, das bereits unmittelbar neben dem Schweißgut einen Härtewert von ca. 300 HV_{0,1} erreicht. Da die zur Konditionierung vorgenommene Glühung bei 550°C im Grundmaterial einen Härteabfall auf 315 HV_{0,1} bewirkte, war kein ausgeprägter Übergangsbereich im weiteren Härteverlauf gegeben. Eine Wärmeeinflußzone war daher an diesen Ni₅₁Ti-Verbindungen bei Härtemessungen nicht festzustellen.

Das **Deformations- und Versagensverhalten** lasergeschweißter Verbindungen wurde im Zugversuch mit dem des Ausgangsmaterials verglichen. Die Martensitkurve der Ni₄₉Ti-Legierung und der pseudoelastische Kurvenverlauf von Ni₅₁Ti waren von besonderem Interesse, da die Funktionseigenschaften (Formgedächtnis und Pseudoelastizität) vom Deformationsverhalten dieser Gefügestände abhängig sind. Für eine Prüftemperatur von 20°C wurden die wichtigsten Kennwerte der lasergeschweißten Verbindungen und des Ausgangsmaterials von Ni₄₉Ti (Martensit) bzw. Ni₅₁Ti (Austenit) in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die relative Festigkeit lasergeschweißter Verbindungen bezieht sich auf die Zugfestigkeit des nicht verschweißten Ausgangsmaterials.

Legierung	Blechstärke	Zustand	Relative Festigkeit	Zugfestigkeit R _m [MPa]	Bruchdehnung A [%]
Ni ₄₉ Ti	500 µm	Ausgangsmaterial	100 %	1213	28,0
		geschweißt	50 %	604 ± 22	7,0 ± 0,2
		geschweißt unter Vorwärmung (130°C)	53 %	648 ± 48	7,4 ± 0,3
	170 µm	Ausgangsmaterial	100 %	1124	--
		geschweißt	56 %	632 ± 47	--
Ni ₅₁ Ti	500 µm	Ausgangsmaterial	100 %	1051	29,0
		geschweißt	78 %	823 ± 53	8,4 ± 0,6
	170 µm	Ausgangsmaterial	100 %	1062	--
		geschweißt	73 %	779 ± 91	--

Tabelle 5.1: Zugfestigkeit, Bruchdehnung und relative Festigkeit lasergeschweißter Verbindungen im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Ni₄₉Ti: Martensit, Ni₅₁Ti: Austenit, jeweils bei 20°C)

Die σ/ϵ -Kurve für den martensitischen Zustand der **Ni₄₉Ti-Legierung** zeigte am Ausgangsmaterial (500 µm-Bleche) eine elastische Verformung bis zu Dehnungswerten von 8 %, Bild 4.46. Bis zu einer scheinbaren Streckgrenze von 100 MPa wurde dabei ein linear-elastischer Bereich mit einem E-Modul von 40 GPa beobachtet. Anschließend führte die Zwilling deformation des Martensits zur Ausbildung des sogenannten Martensitplateaus. Im Bereich des Martensitplateaus waren mit fortschreitender Dehnung zunehmende Spannungen zur Grenzflächenbewegung aufzuwenden. Äußere Kräfte bewirken zunächst eine Verschiebung von zu den inneren Spannungszuständen energetisch günstig orientierten Zwillingsgrenzflächen. In polykristallinen Materialien werden mit zunehmender äußerer Last nacheinander die für die verschiedenen Variantenorientierungen aufzuwendenden

kritischen Schubspannungen überschritten, so daß sich ein ansteigender, aber stetiger Kurvenverlauf ergibt. Dagegen wurde in verschiedenen Arbeiten ein stoßartiges Auslösen der Umklappvorgänge in einzelnen Verformungskaskaden innerhalb der Kristallite beobachtet ("burst and arrest"-Natur der Zwillingsverformung [72, 137]). Der stetige Kurvenverlauf von Ni₄₉Ti belegte die makroskopische Mittelung über die mikroskopisch unstetig ablaufende Zwillingsverformung. Große Dehnungsbeträge von 8 %, die dabei freigesetzt wurden, sprachen für einen weitgehend ungestörten Ablauf der Grenzflächenbewegung. Diese Aussage widersprach zunächst dem komplexen Gefügebild von Ni₄₉Ti mit stark zerklüfteten Martensitlatten. Aus den Gefügeuntersuchungen war entsprechend dem Modell von der Martensitmorphologie (Bild 5.2) auf innerhalb der Martensitlatten hochbewegliche Zwillingsgrenzen zu schließen. Eine ungestörte Grenzflächenbewegung war daher auch innerhalb einer gestörten Lattenstruktur möglich.

Aufgrund des komplizierten Aufbaus des Schweißgefüges war die Frage zu klären, ob durch den Fügeprozeß eine Veränderung der Verformungsmechanismen ausgelöst wird. Laser-geschweißte Ni₄₉Ti-Verbindungen (Bild 4.51) zeigten abgesehen von einer reduzierten Festigkeit einen mit dem Ausgangsmaterial (Bild 4.46) identischen Verlauf der σ/ϵ -Kurve. Die Abmessung der Schmelzzone mit einer Breite von ca. 0,6 mm war in der gesamten Meßlänge des Wegaufnehmers (12,5 mm) mit einem prozentualen Anteil von ca. 5 % nur gering. Ein abweichendes Deformationsverhalten des Schweißgefüges war daher schwer zu erkennen und wurde an Proben überprüft, die mit dem Laser unter Schweißbedingungen in der Meßlänge vollständig umgeschmolzen worden waren (Bild 4.53). Die σ/ϵ -Kurve des simulierten Schweißgefüges zeigte wiederum einen mit dem Ausgangsmaterial und den lasergeschweißten Verbindungen identischen Verlauf, Bild 4.54. Diese Beobachtung stimmte mit den gemessenen Härtewerten überein, da am Ausgangsmaterial und im Schweißgut dieselbe Härte (290 HV_{0,1}) ermittelt wurde. Aufgrund der nebeneinanderliegenden Schweißbahnen der umgeschmolzenen Proben waren im Zugversuch inhomogene Spannungszustände gegeben. Bei manchen Proben wurden daher Abweichungen im Kurvenverlauf beobachtet, wiederholte Messungen erlaubten jedoch eine qualitative Diskussion des Verformungsverhaltens. Die deckungsgleichen σ/ϵ -Kurven weisen darauf hin, daß die für eine hohe Martensitverformbarkeit erforderliche Zwillingsstruktur im Fügeprozeß erhalten bleibt. Bei TEM-Untersuchungen des Ni₄₉Ti-Schweißgefüges wurden entsprechend Martensitlatten nachgewiesen (Bild 4.12), die im Inneren von Zwillingsgrenzen durchzogen sind.

Das Austenitgefüge von Ni₄₉Ti zeigte bei 200°C eine linear-elastische Deformation mit einem E-Modul von ca. 70 GPa, Bild 4.46. Oberhalb der Streckgrenze von 620 MPa setzte plastische Verformung ein, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung waren geringer als im martensitischen Zustand. Das Verformungsverhalten glich somit dem gewöhnlich an austenitischen NiTi-Legierungen beobachteten und war bei Ni₄₉Ti lediglich im Hinblick auf den Spannungsaufbau im unterdrückten Formgedächtnis von Interesse. Im pseudo-plastischen Dehnungsbereich des Martensits von bis zu 8 % waren im unterdrückten Formgedächtnis Spannungswerte von ca. 950 MPa zu erreichen, Bild 4.61. Bei Prüftemperaturen oberhalb A_f wurde eine spannungsinduzierte Martensitumwandlung des

Austenitgefüges beobachtet. Oberhalb 140°C lief die pseudoelastische Umwandlungsdehnung von Ni₄₉Ti nicht mehr bei einer konstanten Plateauspannung ab. Das unförmige Umwandlungsplateau kommt durch den mit steigender Temperatur zunehmend stabileren Austenit zustande. Im Bezug auf die Anwendung von Ni₄₉Ti im freien bzw. unterdrückten Formgedächtnis war das pseudoelastische Verhalten dieser Legierung nicht von Interesse. Die spannungsinduzierte Martensitumwandlung soll daher an der für pseudoelastische Anwendungen konzipierten Ni₅₁Ti-Legierung diskutiert werden. Wie aufgrund der ungenauen Erfassung der Probendehnung zu erwarten war, zeigten die σ/ϵ -Kurven von 170 μm starken Ni₄₉Ti-Folien mit zunehmender Prüfkraft überhöhte Dehnungswerte, Bild 4.47. Das Deformationsverhalten stimmte mit dem an Blechproben beobachteten jedoch prinzipiell überein. Diese Zugkurven konnten daher für eine Betrachtung der bei kleinen Probenabmessungen erreichbaren Festigkeiten herangezogen werden. Insgesamt wiesen die an Ni₄₉Ti ermittelten Materialkennwerte eine gute Übereinstimmung mit den Herstellerangaben (Tabelle 3.1) auf.

Lasergeschweißte Ni₄₉Ti-Verbindungen zeigten im martensitischen Zustand mit 604 MPa gegenüber dem Ausgangsmaterial eine auf die Hälfte reduzierte Zugfestigkeit, Bild 4.51. Im austenitischen und im pseudoelastischen Gefügestand wurde dieselbe Versagensspannung beobachtet. Daher wurde auf einen einheitlich nur von der Spannung abhängigen Schädigungsmechanismus geschlossen. Die Einleitung plastischer Deformation war dabei in keinem der Gefügestände möglich, so daß von einem spröden Versagen der Ni₄₉Ti-Verbindungen auszugehen ist. Aus den Gefügeuntersuchungen war eine Belegung der Korngrenzen mit der Ti₂Ni-Phase im Schweißgut bekannt (Bild 4.12), die Ausscheidungs-
teilchen waren auch auf den verformungsfreien Trennbruchflächen nachzuweisen (Bild 4.29). Das frühe Versagen der Ti-reichen Verbindungen läßt sich daher auf eine stark reduzierte Korngrenzenfestigkeit des Schweißgutes durch die Ti₂Ni-Korngrenzenphase zurückführen. Aufgrund der pseudoplastischen Zwillingsdeformation wurden an lasergeschweißten Proben dennoch erhebliche Dehnungswerte von 7 % erreicht. Da der Formgedächtniseffekt auf dieser pseudoplastischen Deformation des Martensitgefüges mit anschließender Austenitumwandlung beruht, war ein Erhalt der Funktionseigenschaften lasergeschweißter Verbindungen zu erwarten.

Ein pseudoelastisches Umwandlungsplateau wurde an lasergeschweißten Ni₄₉Ti-Proben lediglich bis zu einer Temperatur von maximal 100°C ausgebildet. Bei höheren Temperaturen trat bereits Probenversagen ein, bevor die spannungsinduzierte Martensitumwandlung ablaufen konnte. Bei 90°C waren jedoch an den geschweißten Verbindungen Plateauspannungen von 460 MPa reproduzierbar zu erreichen, Bild 4.51. Daraus läßt sich ableiten, daß trotz frühen Versagens der Proben im austenitischen Zustand (Bruchdehnung: 1 %) eine für praktische Anwendungen ausreichende Spannung erzielt werden kann, wenn bei lasergeschweißten Verbindungen der pseudoelastische Zustand für das unterdrückte Formgedächtnis eingestellt wird.

Bemerkenswert war die geringe Streuung der Festigkeitswerte von Ni₄₉Ti-Verbindungen mit einer Standardabweichung von ± 22 MPa, Tabelle 5.1. Die hohe Reproduzierbarkeit der mechanischen Kennwerte belegt, daß im Fügeprozeß gleichbleibende Erstarrungs-

bedingungen gegeben waren. Dieses Ergebnis ist vor allem für die praktische Anwendung der Fügetechnik von Interesse, da mit einer geringen Streuung der Festigkeitswerte eine versagenssichere Bauteildimensionierung möglich ist. Lasergeschweißte Proben aus 170 µm-Folienmaterial zeigten mit 632 MPa gegenüber den Blechen eine höhere Zugfestigkeit, die Streuung der Festigkeitswerte war jedoch mit einer Standardabweichung von ± 47 MPa ebenfalls höher. Am Ausgangsmaterial wurde eine Zugfestigkeit von 1124 MPa ermittelt, die geschweißten 170 µm-Proben erreichten somit eine relative Festigkeit von 56 %. Wie schon bei den lasergeschweißten, 500 µm starken Blechen war in allen Gefügeständen dieselbe Versagensspannung zu beobachten. Da die Ti_2Ni -Korngrenzenphase im Schweißgut ebenfalls nachzuweisen war, wurde prinzipiell auf den selben Versagensmechanismus wie im Blechmaterial geschlossen. Höhere Abkühlgeschwindigkeiten führten jedoch beim Schweißen der Folien zu einer teilweisen Unterdrückung des Ausscheidungsvorganges, woraus der Festigkeitsanstieg resultiert. Die größere Streuung gegenüber den massiven Blechproben läßt sich durch einen stärkeren Geometrieinfluß der Schweißnaht im dünnen Materialquerschnitt erklären, weshalb Spannungsüberhöhungen in der Nahtmitte auftraten. Die höheren mittleren Festigkeitswerte des Folienmaterials lassen jedoch erwarten, daß auch bei miniaturisierten Bauteilabmessungen mindestens gleiche Festigkeitswerte erzielt werden können.

Von Interesse war auch, ob durch eine optimierte Prozeßführung oder nachträglich durchgeführte Wärmebehandlungen eine **Festigkeitssteigerung** an den spröde versagenden $Ni_{49}Ti$ -Verbindungen erreicht werden kann. Aufgrund der hohen Temperaturgradienten können besonders bei der Anwendung hochenergetischer Strahlquellen (Laserstrahl-, Elektronenstrahlverfahren) erhebliche Abkühleigenspannungen beim Fügen entstehen und zu vorzeitigem Probenversagen führen [127, 138]. Da das Schweißgut von $Ni_{49}Ti$ beim Abkühlen auf Raumtemperatur die Martensitumwandlung zwischen $R_c^s = 67^\circ C$ und $M_f = 41^\circ C$ vollständig durchlief (Bild 4.37), war beim Fügen der Formgedächtnislegierung zusätzlich mit dem Auftreten von Umwandlungseigenspannungen zu rechnen.

Um die Festigkeit der Verbindungen zu verbessern, wurden $Ni_{49}Ti$ -Bleche zunächst unter Vorwärmung auf $130^\circ C$ **im Austenitgebiet verschweißt**. Diese zeigten im statistischen Mittel (10 Versuche) mit 648 MPa eine deutlich höhere Zugfestigkeit als ohne Vorwärmung verschweißte Proben (604 MPa), Tabelle 5.1. Allerdings war die Streuung der Festigkeitswerte mit einer Standardabweichung von ± 48 MPa ebenfalls höher, als beim Schweißen ohne Vorwärmung (± 22 MPa). Die deutlich erhöhte mittlere Festigkeit läßt sich auf einen Abbau von Eigenspannungen im Schweißgut zurückführen. Aufgrund der athermischen Natur der Martensitumwandlung durchlief das Schweißgut jedoch auch nach dem Fügen im Austenitgebiet beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur eine spontane Phasenumwandlung in Martensit. Dabei wurden wiederum hohe Umwandlungsgeschwindigkeiten erreicht, was innerhalb des kompliziert aufgebauten Schweißgefüges zu einem erneuten Aufbau von Umwandlungseigenspannungen führen konnte. Prinzipbedingt waren diese somit auch beim Schweißen unter Vorwärmung nicht völlig zu vermeiden. Die größere Streuung der Festigkeitswerte unter Vorwärmung

geschweißter Verbindungen wies dabei auf inhomogene Spannungszustände im Schweißgut hin.

Bei Ni₄₉Ti war davon auszugehen, daß ein Abbau innerer Spannungen durch Zwillingsverformung des martensitischen Gefüges möglich ist. Beim Schweißen von Ni₄₉Ti-Blechen mit eingestelltem Formgedächtniseffekt kann demnach eine Bewegung der Martensitlatten ablaufen, bevor eine Versetzungsbewegung eingeleitet wird. Im durchgeführten Pulsschweißverfahren wurden durchgehende Schweißnähte durch stark überdeckende, einzelne Schweißpunkte erzeugt, Bild 4.8. Mit jedem neuen Schweißpunkt wurde dabei die vorherige Fügestelle geglüht, so daß bereits im Fügeprozeß ein Abbau von Eigenspannungen möglich war. Es ist anzunehmen, daß der verfahrensbedingte, diskontinuierliche Wärmeeintrag mit einer Spannungsarmglühung zu vergleichen ist, wie sie beim Schweißen dickwandiger Bleche mit der Mehrlagentechnik angestrebt wird. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen führte das Schweißen im Austenitgebiet nicht zu einer deutlich gesteigerten Festigkeit, weshalb von einem entscheidenden Einfluß der Eigenspannungen nicht auszugehen war. Unter Berücksichtigung der gleichzeitig vergrößerten Streuung der Festigkeitswerte muß der praktische Nutzen der aufwendigen Prozeßführung in Frage gestellt werden.

Im Anschluß an den Fügeprozeß an Ni₄₉Ti-Verbindungen vorgenommene Wärmebehandlungen führten zu erheblichen Gefügeänderungen im Grundmaterial und im Schweißgut. Die zugrundeliegenden Ausscheidungs-, Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge wurden bereits im Rahmen der Gefügediskussion besprochen. Im Hinblick auf die am Ni₄₉Ti-Schweißgefüge angestrebte Festigkeitssteigerung wurde eine Auflösung der versprödhenden Ti₂Ni-Korngrenzenphase erst nach Glühungen bei hohen Temperaturen (900°C) und langen Glühzeiten (ab 24 Stunden) erreicht. Dabei wurde die Zugfestigkeit von 604 MPa auf ca. 680 MPa erhöht, eine nahezu vollständige Auflösung der Ausscheidungen führte nach einer Glühdauer von 200 Stunden schließlich zu einer Festigkeit von ca. 725 MPa, Bild 4.56. Aus der Sicht der Wirtschaftlichkeit ist die praktische Durchführung der letztgenannten Wärmebehandlung in Frage zu stellen, sie ermöglichte jedoch eine Abschätzung des zu erwartenden Optimierungspotentials.

Im Bezug auf den Festigkeitsgewinn und eine vertretbare Glühzeit war eine Wärmebehandlung bei 900°C für ca. 24 Stunden am interessantesten und soll daher im Hinblick auf die veränderten mechanischen Eigenschaften genauer betrachtet werden. Nach dieser Wärmebehandlung wurde aufgrund deutlicher plastischer Deformation des Schweißgutes ein duktiler Versagen der Ni₄₉Ti-Verbindungen erreicht, Bild 4.56. Durch Rekristallisation des Grundmaterials und Erholung des Schweißgefüges wurde die Streckgrenze der Verbindungen (420 MPa) gegenüber nicht geglühten Proben (700 MPa) erheblich vermindert. Falls dabei eine pseudoplastische Zwillingsdeformation des Martensitgefüges möglich ist, kann eine verminderte Streckgrenze für Anwendungen sogar vorteilhaft sein, da geringere Kräfte zur Formgebung aufzuwenden sind. Um die Bauteilfunktion aufgrund des Formgedächtniseffektes nutzen können, sollte dabei das Martensitgefüge im rein elastischen Deformationsbereich verformt werden. Bei Raumtemperatur war eine Spannung von ca. 225 MPa aufzuwenden, um eine Zwillingsverformung der martensitischen Verbindungen

herbeizuführen. Damit war ein hinreichender Abstand zur wahren Streckgrenze (420 MPa) gegeben, so daß ein funktionierender Formgedächtniseffekt aus dieser Sicht möglich war.

Bei Raumtemperatur war an der Ni_{51}Ti -Legierung ein pseudoelastisches Verhalten aufgrund der spannungsinduzierten Martensitumwandlung des zunächst austenitischen Gefüges zu beobachten, Bild 4.48. Oberhalb einer scheinbaren Streckgrenze von 400 MPa wandelte das Austenitgefüge spannungsinduziert in Martensit um, wobei ein Umwandlungsplateau mit Dehnungen von 6 % gebildet wurde. Nach einem unstetigen Kurvenverlauf im Anfangsbereich des Plateaus waren mit zunehmender Probendehnung nur leicht ansteigende Plateauspannungen aufzuwenden. Der unstetige Kurvenverlauf zu Beginn der Martensitumwandlung läßt sich mit einer ungleichförmig ablaufenden Grenzflächenbewegung bei der Bildung von Martensitlatten innerhalb des Austenitkorns erklären. Der weitere Umwandlungsverlauf war dagegen mit einer hohen Grenzflächenmobilität beim Wachsen der Martensitlatten verbunden, ohne eine starke Wechselwirkung mit Spannungsfeldern um Versetzungen oder Ausscheidungen zu zeigen. Anschließend an das Umwandlungsplateau war eine elastische Deformation des martensitischen Gefüges bis zu einer wahren Streckgrenze von 650 MPa bei Dehnungen von 7 % möglich. In diesem Bereich war ein unförmiger Verlauf der σ/ϵ -Kurve zu beobachten, der auf eine Anpassung der Martensitlatten an die inneren Spannungszustände in der Probe zurückgeführt werden kann. Bei dieser Variantenselektion wachsen innerhalb eines Kornes zu den lokalen Spannungen energetisch günstig orientierte Martensitvarianten auf Kosten anderer, ungünstig orientierter Varianten [26, 29]. Dabei können die Grenzflächenbewegungen zu einer stoßartigen Freisetzung von Spannungen führen, die sich in einem ungleichförmigen Verlauf der σ/ϵ -Kurve äußern. Der an Ni_{51}Ti beobachtete Kurvenverlauf im Bereich des Umwandlungsplateaus wurde auch für andere pseudoelastische Legierungen beschrieben [29, 31, 141-144] und ist daher charakteristisch für die spannungsinduzierte Martensitbildung.

Bei weiterer Belastung über die wahre Streckgrenze (650 MPa) hinaus führte plastische Deformation zu einer homogenen Probeneinschnürung in der gesamten Meßlänge, Bild 4.25, rechts. Daher wurde bis zum Versagen bei Dehnungen von 29 % kein Nennspannungsabfall beobachtet, Bild 4.48. Ein einschnürungsfreies Probenversagen pseudoelastischer NiTi-Proben im Zugversuch war bereits bekannt [142, 145] und wurde daher nicht als Hinweis auf vorzeitiges Versagen durch Spannungsüberhöhungen gedeutet. Da bei der Zugprüfung martensitischer Ni_{49}Ti -Proben noch deutlich höhere Spannungen (über 1200 MPa) auftraten, dabei jedoch ausgeprägte lokale Brucheinschnürung einsetzte, ist zu schließen, daß an den Ni_{51}Ti -Bleichen geometrieunabhängiges Materialverhalten vorliegt.

Bei Belastung der pseudoelastischen Proben wurde im Zugversuch die Ausbildung eines Oberflächenreliefs beobachtet, das sich mit zunehmender Dehnung über die gesamte Meßlänge ausbreitete. Dabei war eine ebene, unter 30° zur Zugachse geneigte Umwandlungsfront zu erkennen (Bild 4.49). Das Auftreten eines Oberflächenreliefs bei der Belastung pseudoelastischer NiTi-Legierungen wurde in [145] auf die spannungsinduzierte Bildung von Martensitlatten innerhalb der austenitischen Proben zurückgeführt. Die grobe Lattenstruktur des Martensits konnte im Umwandlungsbereich zu einem Aufreißen der an der Oberfläche haftenden, dunklen Oxidschicht führen. Diese wurde vor der Prüfung des

Ausgangsmaterials nicht entfernt und zeigte durch die gerade verlaufende Grenzlinie an, daß sich eine ebene Umwandlungsfront über die Meßlänge ausbreitete. Daraus ergibt sich, daß die gewählte Probengeometrie bei der Zugprüfung zu der angestrebten Ausbildung homogener Spannungszustände in der Meßlänge führte.

Die σ/ϵ -Kurve lasergeschweißter Ni_{51}Ti -Proben war abgesehen vom früheren Versagen mit der des massiven Ausgangsmaterials gleich. In der Meßlänge mit Schweißparametern vollständig umgeschmolzene Proben belegten jedoch ein deutlich weiches Verhalten des Ni_{51}Ti -Schweißgefüges, Bild 4.59. Dieses Verhalten stimmte mit der geringeren Härte des Schweißgutes (250 HV_{0,1}) gegenüber dem Ausgangsmaterial (315 HV_{0,1}) überein, Bild 5.3. Das stark veränderte Deformationsverhalten umgeschmolzener Proben wird auf ein zweiphasiges Gefüge (Martensit + Austenit) im Schweißgut zurückgeführt (siehe Kapitel 5.2). Die Zwillingsverformung martensitischer Bereiche war dabei von der Umwandlungsdehnung durch spannungsinduzierte Martensitbildung überlagert. Das gegenüber dem Ausgangsmaterial unveränderte Deformationsverhalten geschweißter Proben läßt sich durch die geringe Abmessung der Fügezone erklären.

Im Vergleich zum spröden Versagen des Ni_{49}Ti -Schweißgutes (Bild 4.27) war die ausgeprägte plastische Verformbarkeit des Ni_{51}Ti -Schweißgefüges (Bild 4.32) auffällig. Bei den Ni_{51}Ti -Verbindungen war daher von einem duktilem Verhalten auszugehen. Zur spannungsinduzierten Martensitumwandlung des austenitischen Ni_{51}Ti -Schweißgutes war eine deutlich niedrigere Streckgrenze (ca. 200 MPa) im Vergleich zum Ausgangsmaterial (über 400 MPa) zu überwinden, Bild 4.59. Eine geringe Wechselwirkung mit Spannungsfeldern der in ein versetzungsarmes Austenitkorn hineinwachsenden Martensitlatten kann die reduzierte Umwandlungsspannung erklären. Trotz des erheblich veränderten mechanischen Verhaltens des umgeschmolzenen Gefüges war an den Ni_{51}Ti -Schweißverbindungen keine Veränderung des Deformationsverhaltens zu beobachten. Daraus läßt sich schließen, daß an lasergeschweißten Bauteilen ein nur unwesentlich verändertes pseudoelastisches Verhalten erwartet werden kann, falls die Abmessungen der Fügezone hinreichend klein gehalten werden.

Lasergeschweißte Ni_{51}Ti -Verbindungen erreichten bei 500 μm -Blechen mit 823 MPa eine Zugfestigkeit von 78 % gegenüber dem massiven Ausgangsmaterial, Tabelle 5.1. Die hohe Festigkeit läßt sich auf das Fehlen versprödender Ausscheidungen im Schweißgut der Ni-reichen Verbindungen zurückführen. Die Korngrenzenfestigkeit war daher ausreichend, um ausgeprägte plastische Deformation in das Schweißgut einzuleiten. Bei der Bruchflächenuntersuchung bestätigte eine ausgeprägte Wabenstruktur (Bild 4.32) das duktile Verhalten der Verbindungen. Auch bei TEM-Untersuchungen war die bei Ni_{49}Ti entlang der Korngrenzen angelagerte Ti_2Ni -Phase im Schweißgut von Ni_{51}Ti nur vereinzelt nachzuweisen. Da bei Ni-reicher Zusammensetzung eine hinreichende Löslichkeit für Ti-reiche Phasen besteht, läßt sich ableiten, daß versprödende Korngrenzenausscheidungen lediglich beim Fügen Ti-reicher Legierungen gebildet werden.

Bei wiederholten Messungen wurde an Ni_{51}Ti -Verbindungen mit einer Standardabweichung von ± 53 MPa eine größere Streuung der Festigkeitswerte gegenüber Schweiß-

nähten in Ni₄₉Ti (± 22 MPa) festgestellt (Tabelle 5.1). Durch den Nahrückfall und den Gefügeaufbau in der Schweißnaht waren bei der Zugprüfung mehrachsige Spannungszustände gegeben, weshalb Spannungsüberhöhungen zu vorzeitigem Probenversagen führen konnten. Das Versagensverhalten der Ni₄₉Ti-Verbindungen war durch eine definierte Korngrenzenfestigkeit bestimmt, so daß eine enge Streuung der Festigkeitswerte gegeben war. Im Verlauf der ausgeprägten plastischen Deformation des Ni₅₁Ti-Schweißgefüges konnten sich dagegen die inhomogenen Spannungszustände stärker auf die Brucheinleitung auswirken, da hier schon geringe Spannungsüberhöhungen versagensbestimmend waren.

An geschweißten, 170 μ m starken Ni₅₁Ti-Folien wurde mit 779 MPa eine etwas niedrigere Festigkeit bestimmt, als bei 500 μ m-Blechen (823 MPa), Tabelle 5.1. Im Bezug auf die Zugfestigkeit des massiven Ausgangsmaterials ergab sich eine relative Festigkeit von 73 %, diese lag somit niedriger als die der geschweißten Bleche (78 %). Die Abweichung lag jedoch innerhalb des festgestellten Streubandes, das am Folienmaterial aufgrund stärkerer Kerbwirkung der Schweißnaht gegenüber den Blechen vergrößert war. Die hohe Festigkeit und Duktilität der Verbindungen läßt erwarten, daß der pseudoelastische Dehnungsbereich bei lasergeschweißten Komponenten voll ausgenutzt werden kann, ohne daß vorzeitiges Versagen eintritt. Wie schon in Ni₄₉Ti wurde auch bei Ni₅₁Ti-Verbindungen prinzipiell dieselbe Versagensspannung in allen Gefügeständen (Martensit, Austenit, pseudoelastischer Zustand) beobachtet. Daraus ergibt sich, daß das Versagen der lasergeschweißten NiTi-Verbindungen von festigkeitsbestimmenden Gefügemerkmalen ausgeht, die temperaturunabhängig in allen Gefügeständen vorliegen. Bei Ni₅₁Ti-Verbindungen ist dabei ein duktiles Matrixversagen des Schweißgutes, bei den Ni₄₉Ti-Verbindungen die Korngrenzenfestigkeit als versagensbestimmend anzusehen.

DSC-Messungen an vollständig umgeschmolzenen Ni₅₁Ti-Proben (Bild 4.38) belegten bei Raumtemperatur ein stabiles Vorliegen des Schweißgutes im austenitischen Zustand. Im Gegensatz zu Ni₄₉Ti durchlief hier das Schweißgut beim Abkühlen keine temperaturbedingte Phasenumwandlung in Martensit. Bei TEM-Untersuchungen wurde jedoch spannungsinduzierter Martensit identifiziert (Bild 4.15), der durch innere Spannungen beim Abkühlen des Schweißgutes gebildet wurde. Daraus läßt sich schließen, daß der spannungsinduzierte Martensit aufgrund seines großen pseudoelastischen Dehnungspotentials zu einem Abbau innerer Spannungen im Schweißgut beitragen kann. Mit der Entstehung umwandlungsbedingter Eigenspannungen in großem Umfang war daher beim Schweißen von Ni₅₁Ti nicht zu rechnen. Bei direkter Abkühlung von der Schmelztemperatur entstehende Abkühleigenspannungen sind ohne Vorwärmung nicht zu vermeiden, können jedoch durch die spannungsinduzierte Umwandlung ebenfalls abgebaut werden. Um diesen Effekt nutzen zu können, sollte vor dem Fügen Ni-reicher Legierungen das pseudoelastische Verhalten durch eine entsprechende Wärmebehandlung eingestellt werden.

5.4 Formgedächtniseffekt und Pseudoelastizität

Da das Formgedächtnis von Ni₄₉Ti und das pseudoelastische Verhalten von Ni₅₁Ti auf der Martensitumwandlung beruhen, wurde bei DSC-Messungen an umgeschmolzenen Proben (Bild 3.2, rechts) das gegenüber dem Ausgangsmaterial veränderte Umwandlungsverhalten bestimmt. Zusätzlich wurde bei Ni₄₉Ti am wärmebehandelten Ausgangsmaterial der Einfluß der Glühungen untersucht, die an geschweißten Verbindungen im Hinblick auf eine Festigkeitssteigerung vorgenommen wurden. Die Umwandlungseigenschaften bei lastfreier, temperaturinduzierter Phasenumwandlung wurden bei DSC-Messungen ermittelt, die Funktionseigenschaften bei mechanischer Belastung wurden im Zugversuch bestimmt. Die Umwandlungstemperaturen beider NiTi-Legierungen wurden für den Martensitübergang (Abkühlen) und die Rückumwandlung in Austenit (Aufheizen) in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Legierung	Zustand	M _f [°C]	M _s [°C]	R _c ^f [°C]	R _c ^s [°C]	A _s [°C]	A _f [°C]	M _d [°C]
Ni ₄₉ Ti	Ausgangsmaterial	- 4	57	52	65	60	92	195
	geglüht 600°C/1h	60	77	--	--	97	119	--
	geglüht 900°C/24h	56	80	--	--	88	120	--
	umgeschmolzen	41	57	--	67	81	103	--
Ni ₅₁ Ti	Ausgangsmaterial	- 81	- 43	- 12	8	- 4	12	105
	umgeschmolzen	- 78	--	- 52	1	- 50	18	--

Tabelle 5.2: Umwandlungstemperaturen von Ni₄₉Ti und von Ni₅₁Ti (bestimmt aus DSC-Messungen, M_d aus Zugversuchen)

Aus der Literatur [89, 146-148] ist für binäre NiTi-Legierungen folgende Umwandlungssequenz bekannt: Austenit (kubische Hochtemperaturphase) ↔ R-Phase (rhombodrisch verzerrtes Austenit-Gitter) ↔ Martensit (monokline Tieftemperaturphase). Das Auftreten eines separaten R-Phasen-Überganges ist dabei typisch für stark kaltverformtes Material, bei dem eine hohe Versetzungsdichte die Grenzflächenbewegung bei der Martensitbildung behindert. Bei DSC-Messungen [89] wurde ein separater R-Phasen-Peak beim Abkühlen ab ca. 8 % Kaltverformung, beim Aufheizen jedoch erst ab ca. 30 % Kaltverformung beobachtet, Bild 5.5. Abweichend von der Temperaturbestimmung im Tangentenverfahren (extrapolierte Onset-Temperatur) wurden in [89] die Umwandlungstemperaturen an den Maxima der DSC-Peaks bestimmt (Index *).

Bei den eigenen Untersuchungen zeigten die NiTi-Bleche im gewalzten Anlieferungszustand keinen reproduzierbaren Umwandlungsverlauf. Ursache dafür ist die hohe Versetzungsdichte der Bleche, welche erst durch die Konditionierungsglühung bei 400°C (Ni₄₉Ti) bzw. bei 550°C (Ni₅₁Ti) vermindert wird. Nach diesen zur Einstellung des Formgedächtniseffektes bzw. der Pseudoelastizität durchgeführten Wärmebehandlungen wurden reproduzierbare Umwandlungsverläufe beim Martensitübergang festgestellt.

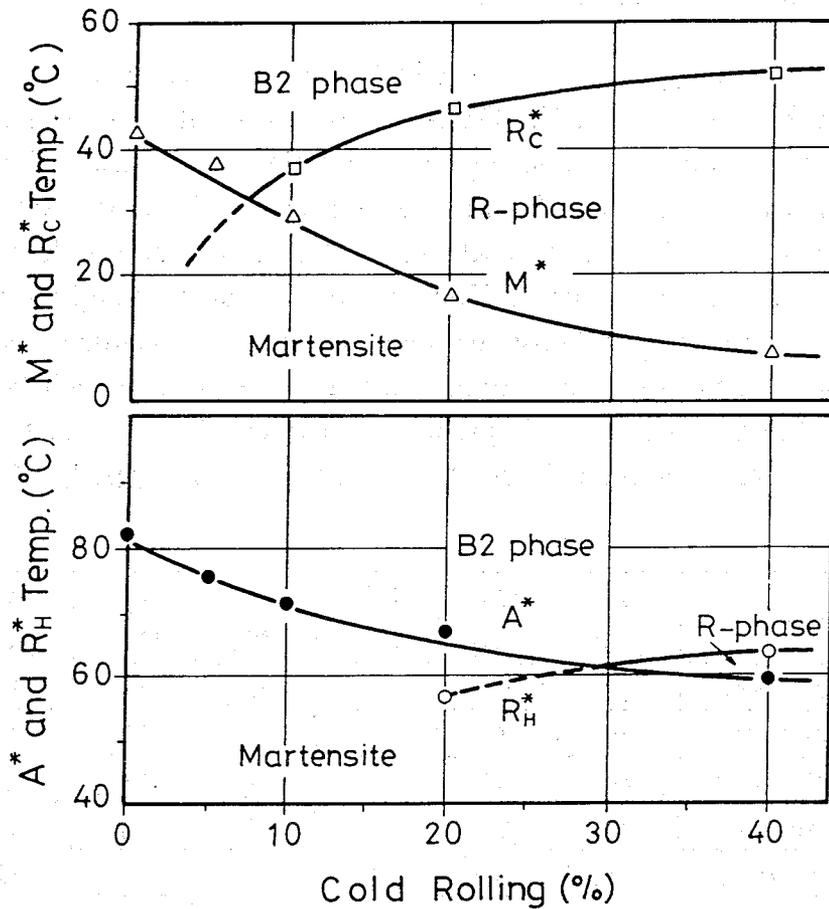


Bild 5.5: Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom Grad der Kaltverformung oben: Abkühlen, unten: Aufheizen (* bestimmt am Peakmaximum) [89]

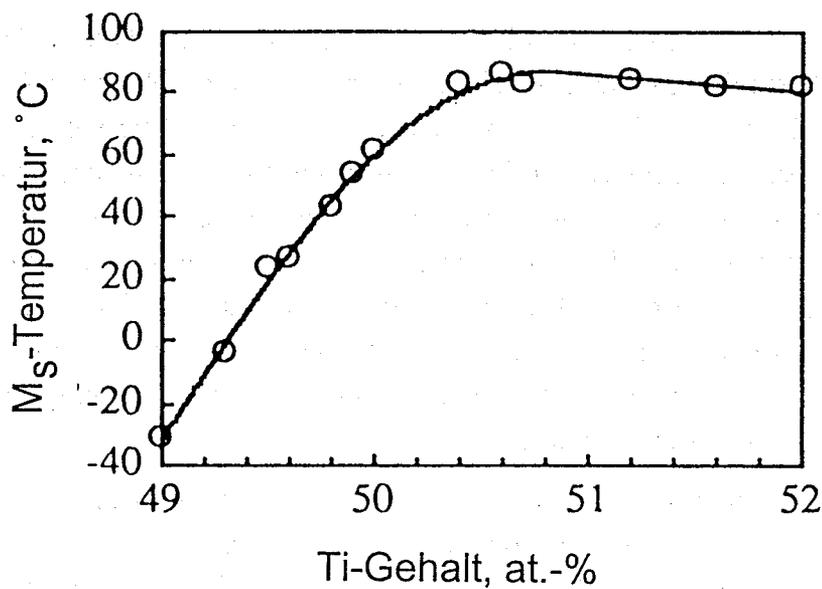


Bild 5.6: Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Ms-Temperatur von NiTi [72]

Generell war bei den DSC-Messungen zu beobachten, daß die Phasenumwandlung beim Aufheizen bzw. Abkühlen in gegeneinander verschobenen Temperaturbereichen unter einer

Hysterese ablief. Diese kommt durch eine kinetische Behinderung beim Martensitübergang zustande, wodurch eine Phasenumwandlung erst nach entsprechender Unterkühlung bzw. Überhitzung über die Gleichgewichtstemperatur der Phasen erfolgt. Da die Grenzflächenbewegung bei der Martensitumwandlung durch Wechselwirkung mit Spannungsfeldern um Versetzungen und Ausscheidungen stark behindert werden kann, wurde die Breite des Umwandlungsbereiches als Maß für die Behinderung durch solche Spannungsfelder angesehen. Abgesehen von einem starken Einfluß von Spannungen [89, 149-151] zeigen die Umwandlungstemperaturen von NiTi-Legierungen eine starke Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung [72]. Ni-Gehalte über 49,5 Atom-% führen demnach zu einem Steilabfall der M_s -Temperatur um ca. 10 K / 0,1 Atom-% Ni. Bei Ti-reicher Zusammensetzung wird dagegen ein Plateau mit von der Stöchiometrie nahezu unabhängigen Umwandlungstemperaturen erreicht, Bild 5.6.

Bei DSC-Messungen an der bei 400°C konditionierten **Ni₄₉Ti-Legierung** war beim Abkühlen eine zweistufige Phasenumwandlung des Austenits über die R-Phase in Martensit festzustellen, Bild 4.33. Der eigentliche Martensit-Peak (R → B19') wurde zwischen + 57°C und -4°C in einem außerordentlich breiten Temperaturbereich beobachtet, was auf eine starke Behinderung der Martensitumwandlung aufgrund der hohen Versetzungsdichte des kaltverformten Materials hinweist. Die asymmetrische Form des Martensitpeaks läßt sich ebenfalls auf die Umwandlungskinetik zurückführen. Nach der Bildung der Martensitlatten wurde die maximale Umwandlungsrate bei 35°C (Peakmaximum) relativ schnell erreicht. Aufgrund der hohen Versetzungsdichte war jedoch eine starke Unterkühlung notwendig, um ein vollständiges Durchwachsen der Austenitkörner mit den Martensitlatten zu erreichen. Ein deutlich separierter R-Phasen-Peak (B2 → R) wurde zwar beim Abkühlen, jedoch nicht bei der Rückumwandlung in Austenit festgestellt. Beim Aufheizen war ein direkter Übergang des Martensits in Austenit zu beobachten, die Umwandlung lief jedoch nicht gleichförmig ab. Beim Durchlaufen unterbrochener Umwandlungszyklen (Bild 4.34) war eine Überlagerung des Austenit-Peaks (B19' → B2) mit der R-Phasen-Umwandlung auf der Tieftemperaturseite zu erkennen. Diese Überlagerung kann als Anzeichen für eine beginnende Peakabspaltung interpretiert werden, so daß eine Versetzungsdichte vorlag, die einem effektiven Umformgrad von etwas geringer als 30 % entsprach.

Im Gegensatz zum Martensitübergang zeigte die R-Phasen-Umwandlung nur eine schmale Temperaturhysterese. Die rhomboedrische R-Phase wird lediglich durch geringe Scherbeträge aus der kubischen Austenitphase gebildet [24] und zeigt nur eine geringe Wechselwirkung mit Spannungsfeldern um Versetzungen oder Ausscheidungsteilchen [89]. Eine geringe Temperaturhysterese ist daher typisch für die R-Phasen-Umwandlung. Aufgrund der relativ breiten Hysterese beim eigentlichen Martensitübergang war eine eindeutige Zuordnung der überlagerten R-Phasen- und Martensit-Peaks möglich. Da die Gitterstruktur des Austenits und der R-Phase sehr ähnlich ist, wurde geschlossen, daß letztere schon gebildet wird, noch bevor ein größerer Phasenanteil in Martensit umwandeln kann. Die R-Phase sollte demnach immer im Anfangsbereich der Martensitumwandlung aufzufinden sein. Außerdem war davon auszugehen, daß die R-Phase als thermodynamisch

stabile Gleichgewichtsphase unabhängig vom eigentlichen Martensitübergang der Phasenumwandlung von NiTi grundsätzlich überlagert war. Das Auftreten eines separaten R-Phasen-Peaks bei DSC-Messungen wird somit auf eine Absenkung der M_S -Temperatur bei starker Behinderung der eigentlichen Martensitumwandlung durch den Defektzustand des Materials zurückgeführt.

An vollständig umgeschmolzenen Ni₄₉Ti-Proben war bei DSC-Messungen ein mit definierten Umwandlungstemperaturen ablaufender Martensitübergang zu beobachten, Bild 4.37. Gegenüber dem Ausgangsmaterial ($M_f = -4^\circ\text{C}$) wurde ein verengter Umwandlungsbereich und eine drastisch erhöhte Martensit-Finishtemperatur ($M_f = 41^\circ\text{C}$) festgestellt. Das austenitische Schweißgut begann jedoch bei fast derselben Umwandlungstemperatur ($R^c_s = 67^\circ\text{C}$) in die R-Phase umzuwandeln, wie am Ausgangsmaterial festzustellen war ($R^c_s = 65^\circ\text{C}$). Diese Beobachtung bestätigt, daß die R-Phase nur eine geringe Wechselwirkung mit inneren Spannungsfeldern zeigt. Ein durch den Schweißvorgang hervorgerufener Versetzungsabbau konnte sich somit auf die Umwandlungstemperaturen der R-Phase nicht stark auswirken. Beim Durchlaufen unterbrochener Umwandlungszyklen am Schweißgut war daher auch beim Aufheizen eine unveränderte Lage des R-Phasen-Peaks zu beobachten. Der Verlauf der eigentlichen Martensitumwandlung ($R \rightarrow B19'$) wurde dabei nicht mehr durch eine hohe Versetzungsdichte verzögert, wodurch das wesentlich frühere Umwandlungsende bei $M_f = 41^\circ\text{C}$ erklärbar wird. Abgesehen von der Überlagerung mit der R-Phasen-Umwandlung ist die Peakform fast vollkommen symmetrisch, was auf eine im Schweißgefüge nahezu ungestört ablaufende Martensitumwandlung zurückgeführt wird. Im Hinblick auf aktorische Anwendungen ist interessant, daß selbst bei relativ zur Bauteildimension großen Abmessungen der Schweißnaht eine definierte Umwandlungscharakteristik an lasergeschweißten Verbindungen zu erreichen ist. Ein nach dem Fügen schmaleres Umwandlungsintervall kann sich bezüglich der temperaturgeführten Schaltzyklen sogar günstig auf die erreichbare Schaltfrequenz auswirken.

Beim Austenitübergang waren die Umwandlungstemperaturen am Schweißgut ($A_s = 81^\circ\text{C}$, $A_f = 103^\circ\text{C}$) im Vergleich zum Ausgangsmaterial ($A_s = 60^\circ\text{C}$, $A_f = 92^\circ\text{C}$) weniger stark angehoben, als bei der Martensitumwandlung. Ein lediglich 10°C schmaleres Umwandlungsintervall wies dabei auf einen nur wenig beschleunigten Umwandlungsverlauf hin. Die nur leicht angehobenen Austenittemperaturen wurden als Hinweis auf den geringeren Einfluß der Versetzungsdichte auf die Rückumwandlung [132, 151] gedeutet. In das beim Walzen verfestigte, bei der 400°C -Glühung dann teilweise erholte Austenitgefüge hinein konnten die Martensitlatten beim Abkühlen nur unter starker Wechselwirkung der Phasengrenzflächen mit inneren Spannungsfeldern wachsen. Beim Aufheizen wurde die Rückbildung der Martensitlatten von den an den Lattengrenzen anliegenden Spannungen dagegen nur wenig behindert. Eine beim Schweißen veränderte Defektstruktur wirkte sich somit besonders stark auf die Breite des Martensitpeaks und den Abschluß der Martensitumwandlung aus. Die M_f -Temperatur ist daher als empfindlicher Indikator für einen veränderten inneren Spannungszustand durch Versetzungs- oder Ausscheidungsreaktionen anzusehen. Drastische Wärmeeinwirkung auf das Material oder dessen Verformung über

den rein elastischen Dehnungsbereich hinaus sollte daher an einer veränderten M_f -Temperatur abzulesen sein.

Am $Ni_{49}Ti$ -Schweißgefüge war bei der R-Phasen-Umwandlung (Abkühlen), sowie am Austenitübergang (Aufheizen) ein ungleichförmiger DSC-Peak auf der Hochtemperaturseite zu beobachten. Dieser wurde auf eine überlagerte, vormartensitische Gitterumwandlung zurückgeführt. In $NiTi$ wird eine sogenannte "inkommensurable Phase" [84, 85] noch vor der R-Phase gebildet und kann daher als Vorläufer der Martensitumwandlung angesehen werden. Als Phasenübergang zweiter Ordnung führt dieser Übergang zu einer diskontinuierlichen Änderung der Enthalpie [152], wobei nur eine geringe Wärmemenge freigesetzt wird. Im Hinblick auf die veränderten Umwandlungseigenschaften lasergeschweißter Proben wurde die inkommensurable Phase nicht näher untersucht.

Um abschätzen zu können, wie sich zur Festigkeitssteigerung des Schweißgutes vorgenommene Glühungen auf die Umwandlungseigenschaften des Grundmaterials auswirken, wurden **wärmebehandelte $Ni_{49}Ti$ -Proben** untersucht. Nach einstündiger Glühung bei $600^\circ C$ wurde im Grundmaterial der geringste Härtewert nach allen durchgeführten Wärmebehandlungen gemessen (Bild 4.45), im Zugversuch war eine geringe Plateauspannung zur Martensitverformung aufzuwenden (Bild 4.56). Die Härte des rekristallisierten Gefüges von 225 HV_{0,1} wurde für $Ni_{49}Ti$ als Minimalwert bei fast völliger Defektfreiheit angesehen und auch im umwandlungsfreien Schweißgefüge erreicht. Bei DSC-Messungen (Bild 4.39) war eine direkte Martensitumwandlung ohne separierten R-Phasen-Peak in einem engen Umwandlungsintervall ($M_s - M_f = 17 K$) zu erkennen. Diese Beobachtung deckt sich mit der geringen Versetzungsdichte und zeigt, daß der Martensitübergang fast unbehindert ablaufen konnte. Von allen DSC-Messungen wurde daher das früheste Umwandlungsende bei $M_f = 60^\circ C$ erreicht. Auch die Rückumwandlung in Austenit lief in einem Temperaturintervall ab, das mit einer Breite von lediglich 22 K sonst nur im Schweißgut (nicht nachträglich geglüht) zu messen war. Der Umwandlungsverlauf von eine Stunde bei $600^\circ C$ geglühten Proben wurde daher als Grenzfall einer fast ungestört ablaufenden Martensitumwandlung im rekristallisierten $Ni_{49}Ti$ -Gefüge angesehen. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial war die Temperaturhysterese deutlich schmaler, was auf eine drastisch erhöhte M_f -Temperatur zurückzuführen war. Dagegen wurde die A_s - und die A_f -Temperatur nur vergleichsweise wenig erhöht, wodurch der relativ geringe Härteeinfluß auf die Austenitumwandlung bestätigt wurde. Die Schulter am Austenit-Peak wies erneut auf einen überlagerten R-Phasen-Übergang hin. Da die Schulter fast das Peakmaximum erreichte, wurde ein hoher Überdeckungsgrad der Umwandlungen erreicht, der durch die geringe Versetzungsdichte bedingt ist.

Von den durchgeführten Glühungen schien eine 24-stündige Wärmebehandlung bei $900^\circ C$ am ehesten geeignet zu sein, um an $Ni_{49}Ti$ -Verbindungen eine Festigkeitssteigerung unter noch vertretbarem Aufwand zu erreichen. Um die Veränderung gegenüber dem nicht geglühten Gefüge verfolgen zu können, wurde der Umwandlungsverlauf am gleichartig wärmebehandelten Grundmaterial untersucht, Bild 4.40. Im Vergleich zum nicht geglühten Zustand wurden erhöhte Umwandlungstemperaturen festgestellt, ebenso ein schmalerer Temperaturbereich der Martensitumwandlung beim Abkühlen. Gegenüber einer $600^\circ C$ -

Glühung war jedoch das Temperaturintervall beim Martensitübergang trotz höherer Glüh-temperatur und längerer Glühdauer leicht verbreitert. Bemerkenswert war auch, daß die Rückumwandlung in Austenit wie beim Ausgangsmaterial in einem breiten Temperaturbereich von 32 K ablief. Dieser ließ sich auf einen relativ früh einsetzenden Umwandlungsbeginn bei $A_S = 88^\circ\text{C}$ zurückführen, das Umwandlungsende bei $A_f = 120^\circ\text{C}$ war mit dem nach der 600°C -Glühung ($A_f = 119^\circ\text{C}$) fast gleich. Daraus ergibt sich trotz der wesentlich höheren Glüh-temperatur eine deutliche Behinderung der Phasenumwandlung. Bei Härte-messungen wurde nach Glühzeiten von einer und 24 Stunden der gleiche Härte-wert festgestellt, obwohl ein voranschreitendes Kornwachstum beobachtet wurde. Der verzögerte Umwandlungsverlauf nach der Glühung bei 900°C läßt sich mit einem Ausscheidungs-mechanismus erklären, der zu einer Härtesteigerung führt und somit die Bildung der Martensitlatten behindern kann.

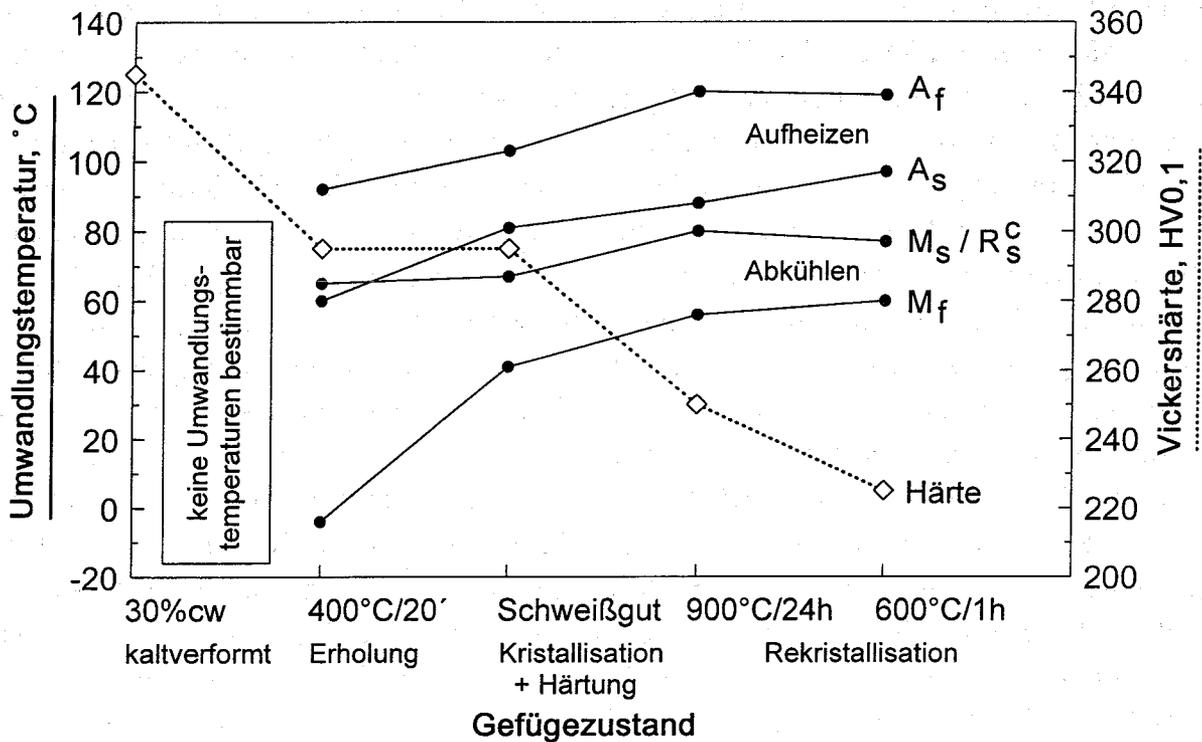


Bild 5.7: Umwandlungstemperaturen (Punkte) und Raumtemperatur-Härte (Rauten) von Ni₄₉Ti in verschiedenen Gefügezuständen

Da bei allen DSC-Messungen das Umwandlungsverhalten auf die Defektstruktur des Materials zurückgeführt werden konnte, wurde die Entwicklung der Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom Gefügezustand mit abfallender Härte dargestellt, Bild 5.7. Aufgrund der mit zunehmender Härte festgestellten Abtrennung des Martensit-Peaks vom R-Phasen-Peak wurde in diesen Fällen R_C statt M_S als die den Umwandlungsbeginn kennzeichnende Temperatur eingetragen. Der direkte Vergleich läßt erkennen, daß die M_f -Temperatur mit geringerer Härte deutlich ansteigt, da der Abschluß der Martensitumwandlung empfindlich von inneren Spannungszuständen abhängt. Die Austenit-Temperaturen (A_S , A_f), sowie M_S waren dagegen nur wenig erhöht. Dennoch war

tendenziell mit geringerer Härte ein schmaleres Umwandlungsintervall verbunden, was auf geringere Wechselwirkung mit Versetzungen hinweist. Der geringe Härteeinfluß auf den Beginn der Martensitumwandlung (M_S bzw. R_C^S) kann auf eine durch innere Defekte nur wenig veränderte Gleichgewichtstemperatur zurückgeführt werden. Der Beginn der Rückumwandlung (A_S) zeigte einen ähnlichen Verlauf wie die M_S -Temperatur. Die Gleichgewichtstemperatur T_0 der Austenit- und der Martensitphase liegt zwischen A_S und M_S . Die Änderung von T_0 in Abhängigkeit vom Gefügestand belegt dabei eine Austenitstabilisierung mit zunehmender Härte.

Von Interesse war, ob der Härtewert des Gefüges ein unmittelbares Maß für eine Behinderung der Martensitumwandlung darstellt. Bei der Härtemessung lasergeschweißter $Ni_{49}Ti$ -Bleche wurde ein unveränderter Härtewert vom Schweißgut bis in das Grundmaterial gemessen, Bild 5.7. Trotzdem war eine starke Anhebung der M_f -Temperatur und ein verengter Umwandlungsbereich bei den DSC-Messungen am umgeschmolzenen Material festzustellen. Daraus ist zu erkennen, daß die beim Abkühlen des Schweißgutes ablaufende Martensitumwandlung zwar zu einer deutlichen Aufhärtung, jedoch nicht zu einer der Härte entsprechenden Umwandlungsbehinderung führte. Die Umwandlungstemperaturen (davon besonders M_f) hängen also stärker von der Defektstruktur des Materials ab, als die Härte.

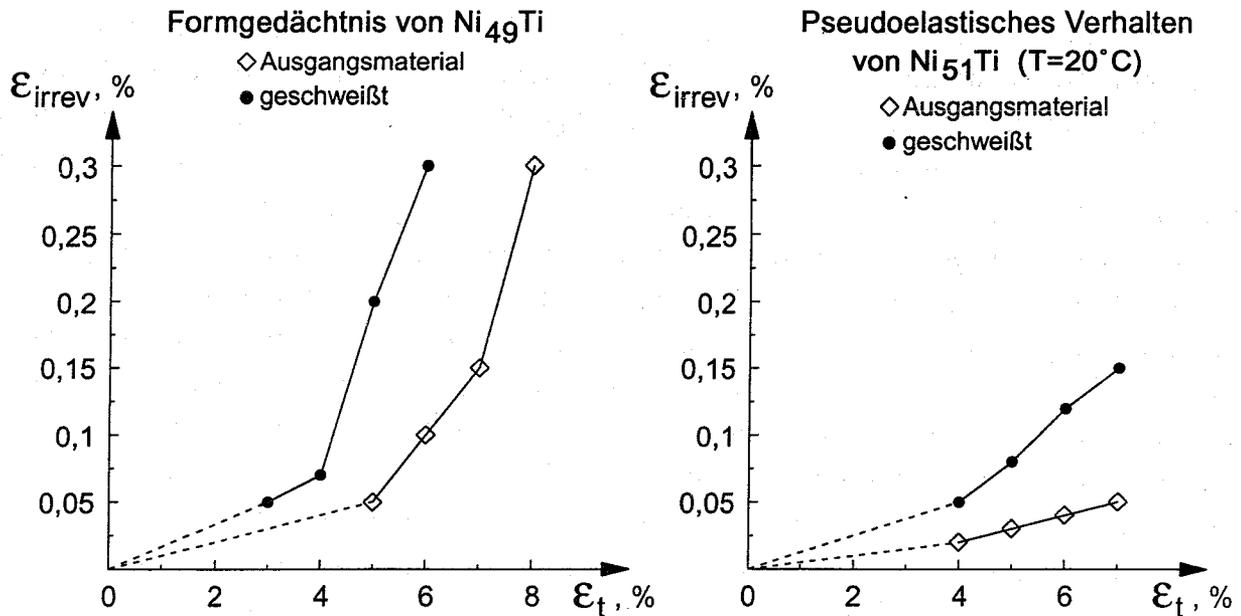


Bild 5.8: Irreversible Dehnungen beim freien Formgedächtnis von $Ni_{49}Ti$ (links) und beim pseudoelastischen Verhalten von $Ni_{51}Ti$ (rechts) in Abhängigkeit von der Totaldehnung

Im Zugversuch wurde das freie Formgedächtnis des Ausgangsmaterials (Bild 4.60) und lasergeschweißter $Ni_{49}Ti$ -Proben (Bild 4.64) untersucht. Nach Verformung des Martensitgefüges auf verschiedene Totaldehnungen ϵ_t , anschließender Entlastung und Aufheizen über die A_f -Temperatur war der Formgedächtniseffekt zu beobachten. Nach der Austenitumwandlung blieben jedoch bei behinderter Grenzflächenbewegung bestimmte Dehnungsanteile plastisch zurück. Die irreversible Dehnung ϵ_{irrev} wurde daher als Beurteilungs-

kriterium für die Güte des Formgedächtniseffektes angesehen und in Abhängigkeit von der Totaldehnung aufgetragen Bild 5.8, links. Das pseudoelastische Verhalten von Ni₅₁Ti wurde für das Ausgangsmaterial (Bild 4.62) und an geschweißten Verbindungen (Bild 4.68) bei 20°C untersucht. Bei Belastung erfolgte die spannungsinduzierte Martensitumwandlung, nach Entlasten ging die Dehnung mit der Rückumwandlung in Austenit bis auf ϵ_{irrev} wieder zurück. In Bild 5.8, rechts wurde daher die irreversible Dehnung als Gütemaß für die Pseudoelastizität über der Totaldehnung aufgetragen. Da die eigenen Meßwerte für größere Totaldehnungen vorlagen, wurden die eingezeichneten Kurven auf den Nullpunkt hin extrapoliert (unterbrochene Linien).

An lasergeschweißten Ni₄₉Ti-Verbindungen waren wegen der auf 600 MPa begrenzten Festigkeit (Bruchdehnung: 7 %) im martensitischen Zustand Dehnungswerte von 6 % reproduzierbar zu erreichen. Nach pseudoplastischer Verformung auf Totaldehnungen von 6 % blieben bei den Verbindungen erhöhte irreversible Dehnungswerte (0,3 %) gegenüber dem Ausgangsmaterial (0,1 %) zurück, Bild 5.8. Der verschlechterte Formgedächtniseffekt wird auf das martensitische Schweißgut mit stark zerklüfteten Martensitlatten zurückgeführt. Im umwandlungsgehärteten Schweißgefüge zeigen die Lattengrenzflächen beim Aufheizen eine stärkere Wechselwirkung mit inneren Spannungen. Daher wurden nach dem Austenitübergang größere irreversible Dehnungswerte und somit ein schlechteres Formgedächtnisverhalten gemessen. Bild 5.8 belegt einen starken Anstieg von ϵ_{irrev} bei Totaldehnungen über 5 % (Ausgangsmaterial) bzw. über 4 % (geschweißt). Die stark zunehmende Irreversibilität des Formgedächtniseffektes wird auf überlagerte plastische Deformation bei der Martensitverformung zurückgeführt. Der abrupte Anstieg der Kurve weist auf ein spontanes Einsetzen von Gleitvorgängen oberhalb eines kritischen Dehnungswertes hin. Gegenüber der jeweiligen Totaldehnung waren die absoluten Werte von ϵ_{irrev} jedoch so gering, daß auch bei geschweißten Verbindungen eine für praktische Anwendungen ausreichende Reversibilität des Formgedächtniseffektes besteht.

Vollständig umgeschmolzene Proben zeigten aufgrund stärkerer Kerbwirkung ein früheres Versagen (Bild 4.54), dennoch waren im Zugversuch Totaldehnungen von 5 % zu erreichen. Nach dem Austenitübergang blieben dabei irreversible Dehnungen von 0,5 % zurück (Bild 4.65), so daß selbst im Schweißgefüge von einem Erhalt des Formgedächtniseffektes auszugehen war. An lasergeschweißten Proben wurde ein deutlich besserer Formgedächtniseffekt erreicht, da der Wärmeeintrag im Laserprozeß lokal eng begrenzt war. Der geringe Absolutwert der irreversiblen Dehnungen geschweißter Proben läßt auch bei miniaturisierten Bauteilabmessungen einen für praktische Anwendungen nutzbaren Formgedächtniseffekt erwarten. Der Dehnungsbetrag vollständig umgeschmolzener Proben ($\epsilon_{irrev} = 0,5 \%$) kann als oberer Grenzwert für eine maximale Gefügebeeinflussung beim Schweißen angesehen werden. Geschweißte Verbindungen zeichneten sich durch ein enges Streuband (± 22 MPa) um die Zugfestigkeit (604 MPa) aus, wodurch eine Ausnutzung des Formgedächtniseffektes auch dicht unterhalb der Versagensgrenze möglich wird. Weitergehende Untersuchungen über das Verhalten bei mehrachsiger oder zyklischer Beanspruchung könnten die im Zugversuch ermittelten Werte im Hinblick auf real vorliegende Lastfälle ergänzen. Aufgrund der Gefügezusammensetzung und des Naht-

rückfalls in der Schweißnaht traten jedoch auch im Zugversuch mehrachsige Spannungszustände auf, so daß eine erste Abschätzung des Versagensverhaltens und des Formgedächtniseffektes realer Bauteile möglich ist.

Der im **unterdrückten Formgedächtnis** erreichbare Spannungsaufbau war bei laser-geschweißten Ni₄₉Ti-Proben (450 MPa, Bild 4.67) gegenüber dem Ausgangsmaterial (über 900 MPa, Bild 4.61) deutlich reduziert. Wegen der geringen Zugfestigkeit (600 MPa) waren an den Verbindungen im austenitischen Zustand lediglich Dehnungswerte in der Größenordnung von 1 % zu erreichen, Bild 4.51. Die Proben versagten beim Aufheizen auf $T > A_f$ während dem Spannungsaufbau, weshalb der austenitische Zustand für das unterdrückte Formgedächtnis nicht ausgenutzt werden konnte. Da die pseudoelastischen Plateauspannungen generell eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen, bestand jedoch die Möglichkeit, bei entsprechender Temperatur hinreichende Spannungen unterhalb der Versagensgrenze einzuhalten. Bei 90°C erreichten die Verbindungen im pseudoelastischen Zustand eine Plateauspannung von 450 MPa, womit ein ausreichender Abstand zur Versagensgrenze (600 MPa) gegeben war. Somit war eine sichere Auslegung der spröde versagenden Verbindungen für Anwendungen im unterdrückten Formgedächtnis mit einem für praktische Anwendungen ausreichenden Spannungsaufbau möglich.

Die Austenitkurve des Ausgangsmaterials zeigte bei Dehnungen zwischen 1 % und 8 % eine plastische Deformation mit ausgeprägter Verfestigung, wobei Spannungen zwischen 600 MPa und über 900 MPa erreicht wurden (Bild 4.46). Die im unterdrückten Formgedächtnis aufgebauten Spannungen waren daher stark von der Dehnung der Fügepartner abhängig. Dagegen konnte an den geschweißten Verbindungen lediglich das pseudoelastische Umwandlungsplateau mit nahezu konstanten Spannungswerten ausgenutzt werden. Geschweißte Verbindungen zeigten einen von der Dehnung nahezu unabhängigen Spannungsaufbau, die erreichten Werte waren sogar über die gewählte Temperatur genau einzustellen. Die Ausnutzung des pseudoelastischen Gefügestandes bietet somit für praktische Anwendungen Vorteile. Für die Auslegung von Befestigungselementen muß allerdings die Temperaturabhängigkeit der Plateauspannungen bekannt sein. Diese wurde an der für pseudoelastische Anwendungen vorgesehenen Ni₅₁Ti-Legierung ermittelt, wobei Temperaturänderungen von 10°C Spannungsabweichungen in der Größenordnung von 70 MPa ergaben (Bild 4.63). Da solche Werte in der Literatur [23, 153, 154] als für NiTi-Legierungen typisch angesehen werden, kann von einer ähnlich starken Temperaturabhängigkeit auch bei den Ni₄₉Ti-Verbindungen ausgegangen werden. Eine praktische Auslegung geschweißter Befestigungselemente wäre somit von einer genauen Einhaltung der Solltemperatur abhängig, um einen temperaturbedingten Spannungsabfall oder ein Versagen durch Spannungsüberhöhungen zu vermeiden. Für eine Beurteilung der Anwendbarkeit geschweißter Verbindungen im unterdrückten Formgedächtnis sollte beachtet werden, daß hierfür üblicherweise Ni-reiche Legierungen verwendet werden [15]. Ni₅₁Ti-Verbindungen zeigten eine wesentlich höhere Festigkeit als geschweißte Ni₄₉Ti-Proben, weshalb zu schließen ist, daß die an Ni-reichen Legierungen erzielbaren Spannungen wesentlich höher sind. Entsprechend ist zu erwarten, daß die beschriebenen

Einschränkungen hinsichtlich der Nutzung des unterdrückten Formgedächtniseffektes bei diesen Materialien deutlich geringer sind.

An Ni₄₉Ti-Verbindungen war eine verbesserte Festigkeit durch **Wärmebehandlungen** zu erreichen, weshalb deren Einfluß auf das Formgedächtnisverhalten untersucht werden sollte. Nach einstündigen Wärmebehandlungen bei 600°C, 900°C und 1010°C blieben bei Totaldehnungen von 6 % große irreversible Dehnungen in der Größenordnung von 2 % zurück, Bild 4.66. Das schlechte Formgedächtnisverhalten kann auf die Wechselwirkung der Martensitlatten mit inneren Spannungen beim Austenitübergang zurückgeführt werden. Da nach den Glühbehandlungen Ti₂Ni-Ausscheidungen im Grundmaterial wie im Schweißgut in hoher Dichte vorlagen, konnten diese die Grenzflächenbewegung beim Phasenübergang behindern. Die im Schweißgefüge weiterhin entlang der Korngrenzen beobachtete Ausscheidungsphase verursachte zudem eine geringe Festigkeit. Eine Anwendung dieser Glühbehandlungen schien daher nicht sinnvoll zu sein.

Die höchste Zugfestigkeit wurde nach Wärmebehandlungen bei 900°C beobachtet (Bild 4.56), der hierbei erreichbare Formgedächtniseffekt war daher von besonderem Interesse. Obwohl nach 24-stündiger Glühung ein deutlicher Festigkeitsanstieg erreicht wurde, zeigten die Verbindungen kein besseres Formgedächtnisverhalten ($\epsilon_{\text{irrev}} = 1,95 \%$). Erst noch längere Glühzeiten führten zu einer Verbesserung, nach einer Glühdauer von 200 Stunden wurde ein Wert von $\epsilon_{\text{irrev}} = 0,65 \%$ bestimmt. Eine weitgehende Auflösung der Ti₂Ni-Korngrenzenphase im Schweißgut führte zu einer höheren Festigkeit und einem duktilen Verhalten der Verbindungen. Das bessere Formgedächtnisverhalten läßt sich ebenfalls auf die geringe Ausscheidungsichte zurückführen, wodurch Bewegungen der Martensitlatten beim Austenitübergang weniger stark behindert wurden. Im Vergleich zu nicht wärmebehandelten Verbindungen war der Formgedächtniseffekt schlechter, die Duktilität der Verbindungen und damit die Versagenssicherheit war jedoch größer. Wegen des Aufwandes für Vakuum oder Schutzgas und der langen Glühdauer mußte der erreichbare Festigkeitsgewinn mit hohen Kosten für die Prozeßführung erkauft werden. Eine praktische Durchführbarkeit der Wärmebehandlungen sollte daher im Hinblick auf das veränderte Deformationsverhalten, das schlechtere Formgedächtnis, sowie eine geringere zyklische Stabilität des Effektes beurteilt werden.

Bei DSC-Messungen zeigte die **Ni₅₁Ti-Legierung** im Vergleich zu Ni₄₉Ti niedrigere Umwandlungstemperaturen, das Ausgangsmaterial lag daher bei Raumtemperatur austenitisch vor ($A_f = 12^\circ\text{C}$, Bild 4.35). Bei TEM-Untersuchungen war entsprechend auch innerhalb der groben Lattenstruktur weder die R-Phase, noch die Martensitphase nachzuweisen. Beim Abkühlen wandelte das Austenitgefüge zunächst in die R-Phase um, bevor ein deutlich abgesetzter Martensitübergang ($R \rightarrow B19'$) zu beobachten war. Beim Durchlaufen unterbrochener Umwandlungszyklen (Bild 4.36) war die R-Phase an der typischen schmalen Hysterese zu erkennen, da sich der Umwandlungsbereich beim Aufheizen und beim Abkühlen kaum veränderte. Beide R-Phasen-Peaks zeigten eine fast vollkommen symmetrische Form, wie schon bei Ni₄₉Ti war daran die geringe Wechselwirkung der R-Phase mit Spannungsfeldern zu erkennen. Beim Aufheizen lief die

Austenitumwandlung von Ni₅₁Ti in einem relativ engen Temperaturbereich ab ($A_f - A_s = 16$ K). In Analogie zu Ni₄₉Ti zeigte die Rückumwandlung eine geringere Wechselwirkung mit Spannungsfeldern, als der Martensitübergang. Der enge Temperaturbereich der Austenitumwandlung wurde daher auf eine fast unbehinderte Rückbildung der Martensitlatten zurückgeführt.

An der Legierung Ni₄₉Ti wurde bei DSC-Messungen festgestellt, daß die M_f -Temperatur durch Wechselwirkung der Martensitlatten mit Spannungsfeldern stark abfällt. Ein breiter Temperaturbereich wurde dort als Maß für die Behinderung der Martensitumwandlung durch die hohe Versetzungsdichte des kaltverformten Materials angesehen. Die Martensitumwandlung von Ni₅₁Ti war zunächst durch eine fast vollkommen symmetrische Peakform geprägt. Bei weiterem Abkühlen wurde jedoch ein verzögerter Umwandlungsverlauf festgestellt. Innere Spannungen um kohärente Ni₄Ti₃-Ausscheidungen und Versetzungen konnten dabei ein vollständiges Durchwachsen des Austenitgefüges mit Martensitlatten verzögern. Das schmale Temperaturintervall der Martensitumwandlung ($M_s - M_f = 38$ K) kann auf den im Vergleich zu Ni₄₉Ti niedrigeren Umformgrad zurückgeführt werden. Trotz der geringeren Versetzungsdichte war jedoch bei Ni₅₁Ti gegenüber Ni₄₉Ti eine deutlichere Abtrennung des Martensit-Peaks vom R-Phasen-Peak zu erkennen. Dies widersprach der Auffassung [89], daß ein höherer Umformgrad zu einer stärkeren Abtrennung der Martensitumwandlung vom R-Phasen-Übergang führt (siehe Bild 5.5).

Im Austenitgefüge von Ni₅₁Ti wurden bei Raumtemperatur zeilenförmig aufgereihte Subkörner nachgewiesen, nach der Konditionierungsglühung bei 550°C wurden eine erholte Versetzungsanordnung und gerichtete Ni₄Ti₃-Ausscheidungen beobachtet. Letztere lassen überlagerte Spannungsfelder bei der Grenzflächenbewegung erwarten, die das Wachsen der Martensitlatten behindern können. Das unterschiedliche Umwandlungsverhalten von Ni₅₁Ti und von Ni₄₉Ti wies auf völlig verschiedene Wachstumsbedingungen der Martensitlatten hin, die mit dem unterschiedlichen Gefüge der Materialien erklärbar sind. Dabei sollte betont werden, daß das pseudoelastische Verhalten von Ni₅₁Ti aus den DSC-Kurven (lastfreie, rein thermische Umwandlung) nicht abgeleitet werden kann, da bei der spannungsinduzierten Martensitbildung abweichende Wachstumsbedingungen bestehen.

Vollständig umgeschmolzene Ni₅₁Ti-Proben zeigten einen unförmigen Verlauf der DSC-Kurve beim Aufheizen und beim Abkühlen, Bild 4.38. Dieser war auch bei wiederholten Messungen zu beobachten, die im Tangentenverfahren ermittelten Umwandlungstemperaturen waren reproduzierbar. Der R-Phasen-Übergang konnte bei unterbrochenen Umwandlungszyklen bestimmt werden. Beim Abkühlen überdeckte sich dieser mit dem Martensit-Peak, beim Aufheizen mit dem Austenit-Peak. Eine Bestimmung von M_s war somit nicht möglich, daher wurde R_c^s als die den Beginn der Martensitumwandlung kennzeichnende Temperatur angesehen. Das Schweißgut zeigte gegenüber dem Ausgangsmaterial ($M_f = -81^\circ\text{C}$) einen kaum veränderten Abschluß der Martensitumwandlung ($M_f = -78^\circ\text{C}$). Diese Beobachtung war ungewöhnlich, da der Härteabfall im Schweißgefüge (250 HV_{0,1}) eine geringere Versetzungsdichte im Vergleich zum Ausgangsmaterial (315 HV_{0,1}) erwarten ließ. Bei TEM-Untersuchungen war eine

Auflösung der Ni_4Ti_3 -Phase im Schweißgut festzustellen, so daß eine Ausscheidungs-
härtung nicht vorlag. Versetzungsarme Austenitkörner ließen eine geringe Wechselwirkung
der Martensitlatten mit inneren Spannungen bei der Phasenumwandlung erwarten. Eine
unbehindert ablaufende Grenzflächenbewegung sollte daher wie bei Ni_{49}Ti eine deutliche
Erhöhung von M_f im Schweißgut bewirken.

Beim Aufheizen war der Umwandlungsbereich sogar verbreitert, da die Rückumwandlung
schon bei $A_s = -50^\circ\text{C}$ begann. Bei TEM-Untersuchungen waren im Ni_{51}Ti -Schweißgut
spannungsinduzierte Martensitlatten, teilweise auch rekristallisierte Austenitkörner
nachzuweisen. Für dieses inhomogene Gefüge konnte lediglich das globale
Umwandlungsverhalten angegeben werden. Die genaue Art und Wechselwirkung der beim
Phasenübergang überlagerten Spannungsfelder konnte aus den DSC-Kurven nicht abgeleitet
werden. Aus dem reproduzierbaren Umwandlungsverlauf konnte jedoch der
Umwandlungsbeginn bzw. das Umwandlungsende beim Abkühlen (R_c^s, M_f) und beim
Aufheizen (A_s, R_h^f) angegeben werden. Die DSC-Kurven von Ni_{51}Ti lassen keinen
direkten Schluß auf das pseudoelastische Verhalten des Materials zu, da diese auf einer
spannungsinduzierten Phasenumwandlung beruht. Der Ablauf der spannungsinduzierten
Martensitumwandlung soll daher anhand der Zugversuche beurteilt werden.

Das **pseudoelastische Verhalten** von Ni_{51}Ti wurde durch Belastung des Austenitgefüges
bei einer konstanten Prüftemperatur von 20°C im Zugversuch bestimmt, Bild 4.62.
Nachdem durch die spannungsinduzierte Martensitbildung verschiedene Totaldehnungen
erreicht waren, gingen diese bei Entlastung mit der Austenitumwandlung wieder zurück.
Danach verbleibende Dehnungen (ϵ_{irrev}) wurden als Beurteilungskriterium für das pseudo-
elastische Verhalten von Ni_{51}Ti angesehen und über der Totaldehnung (ϵ_t) aufgetragen
(Bild 5.8, rechts). Im Zugversuch zeigten geschweißte Verbindungen dasselbe Deforma-
tionsverhalten wie das Ausgangsmaterial (Bild 4.59). Durch die hohe Zugfestigkeit war die
Einleitung plastischer Deformation auch im Schweißgut möglich, die Proben zeigten daher
ein duktiles Versagen. An den Verbindungen konnte somit das pseudoelastische Verhalten
im elastischen Deformationsbereich mit Dehnungen von bis zu 7 % wie beim Ausgangs-
material unverändert genutzt werden, Bild 4.68. Zur spannungsinduzierten Martensitbildung
waren lediglich geringfügig veränderte Plateauspannungen aufzuwenden (Ausgangs-
material: 377 MPa, geschweißt: 341 MPa).

Die Umwandlungskinetik bei der spannungsinduzierten Martensitbildung war am Verlauf
der Zugkurven zu erkennen. Abgesehen vom unstetig Kurvenverlauf im Anfangsbereich der
Martensitbildung wies eine fast konstante Plateauspannung auf eine geringe Behinderung
der wachsenden Martensitlatten hin. Im Anschluß an das Umwandlungsplateau war bei
Dehnungen zwischen 6 % und 7 % ein ungleichförmiger Verlauf der σ/ϵ -Kurve
festzustellen, der auf eine Anpassung der verschiedenen Orientierungsvarianten an die
inneren Spannungszustände der Probe zurückgeführt wurde. Bemerkenswert waren die
geringen ϵ_{irrev} -Werte, die auch nach Verformung in diesen Dehnungsbereich hinein zu
beobachten waren. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Variantenselektion nicht mit stark
zunehmender Versetzungsbewegung überlagert war. Im Gegensatz zum Formgedächtnis-
verhalten von Ni_{49}Ti war daher kein abrupter Anstieg der irreversiblen Dehnungswerte

oberhalb einer kritischen Totaldehnung festzustellen (Bild 5.8). Die geringen Absolutwerte von ϵ_{irrev} (0,15 % nach Totaldehnung von 7 %) weisen auf einen weitgehenden Erhalt der Funktionseigenschaften an Ni_{51}Ti -Verbindungen hin. Obwohl das Schweißgut ein erheblich verändertes Deformationsverhalten und eine vollständig unterdrückte Rückumwandlung (Bild 4.69) zeigte, ist bei hinreichend kleinen Abmessungen der Fügezone eine für praktische Anwendungen ausreichende Pseudoelastizität gegeben. Es soll allerdings betont werden, daß das Schweißgut selbst keine pseudoelastische Rückverformung zeigt. Bei relativ zum Bauteil großen Nahtabmessungen ist daher mit stark ansteigenden irreversiblen Dehnungswerten zu rechnen. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zum Erhalt des Formgedächtniseffektes im Schweißgut von Ni_{49}Ti und belegt die völlig unterschiedlichen Deformationsmechanismen beider Materialien.

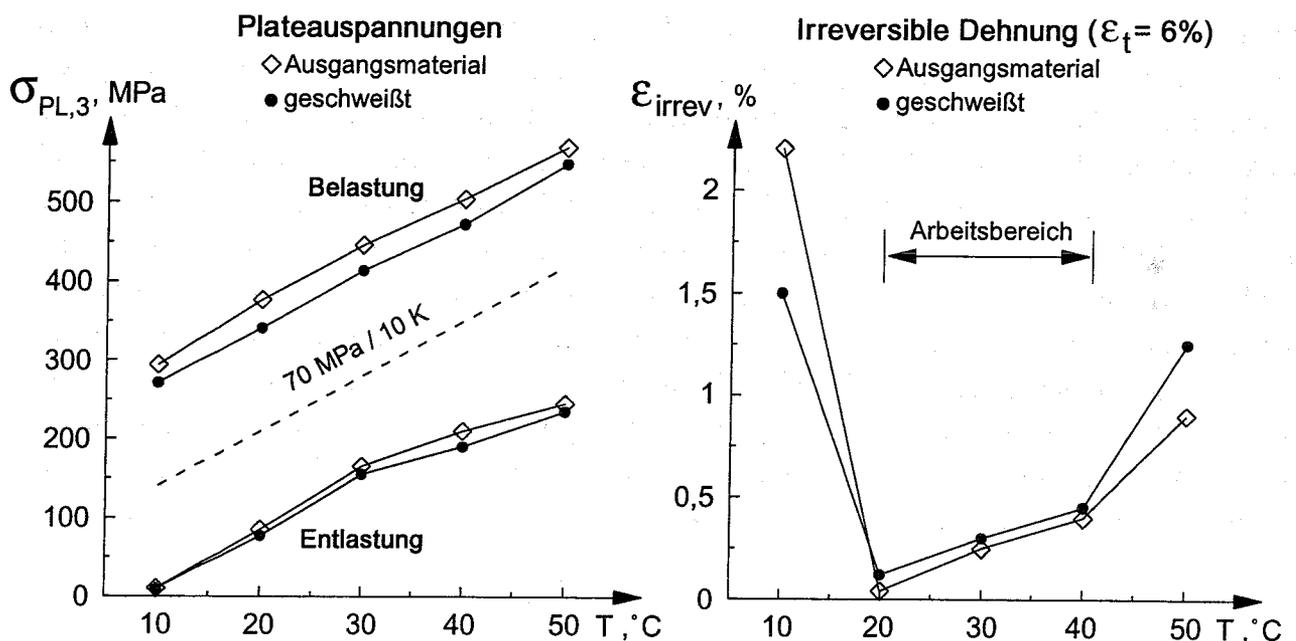


Bild 5.9: Temperaturabhängigkeit der Plateauspannungen (links) und der irreversiblen Dehnungen (rechts) von Ni_{51}Ti

Für die Anwendung geschweißter Ni_{51}Ti -Komponenten ist die Veränderung der pseudoelastischen Plateauspannung mit der Temperatur zu beachten. In Bild 5.9, links wurden daher die Werte des Ausgangsmaterials (aus Bild 4.63) denen der geschweißten Verbindungen (Bild 4.70) gegenübergestellt. Die eingezeichneten Spannungswerte wurden bei einer Totaldehnung von 3 % ($\sigma_{\text{PL},3}$) am Belastungsplateau bzw. am Entlastungsplateau ermittelt. Aus der geringen Verschiebung der Plateauspannungen geschweißter Proben zu denen des Ausgangsmaterials läßt sich ableiten, daß der Fügeprozeß die Temperaturcharakteristik nur wenig veränderte. Bei Belastung stiegen die Spannungswerte mit der Prüftemperatur linear an, am eingezeichneten Steigungsmaß (unterbrochene Linie) wurde dabei eine Zunahme von 70 MPa / 10 K bestimmt. Ein lineares Ansteigen der Plateauspannung mit der Temperatur kann für pseudoelastische NiTi-Legierungen als typisch angesehen werden, eine Steigung von 7 MPa / K wurde auch bei anderen

Untersuchungen ermittelt [23, 153, 154]. Der lineare Zusammenhang wurde mit der zunehmenden Stabilität des Austenitgefüges bei steigender Temperatur erklärt, so daß eine entsprechend höhere Last zur spannungsinduzierten Martensitbildung aufzuwenden ist.

Um nach pseudoelastischen Belastungs-/Entlastungszyklen wieder die ursprüngliche Bauteilgestalt zu erreichen, wird eine weitgehende Reversibilität des verformten Zustandes angestrebt. Nachdem schon die Umwandlungsspannungen eine starke Temperaturabhängigkeit zeigten, wurden auch die irreversiblen Dehnungen nach Belastung auf Totaldehnungen von 6 % in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, Bild 5.9, rechts. Am Ausgangsmaterial war wie an geschweißten Ni₅₁Ti-Proben festzustellen, daß unterhalb 20°C und oberhalb 40°C große Dehnungswerte zurückbleiben. Aus dem Kurvenverlauf in Bild 4.70 war zu erkennen, daß ab 50°C das Entlastungsplateau degradiert, weshalb größere irreversible Dehnungen gemessen wurden. Bei 10°C zeigten nur noch manche Proben eine nennenswerte Rückverformung, so daß hohe ϵ_{irrev} -Werte festzustellen waren. Dieses Verhalten wurde auch am Ausgangsmaterial beobachtet und ist daher unabhängig vom Fügeprozeß als materialtypisches Verhalten anzusehen. Das an Ni₅₁Ti beobachtete Verhalten deckt sich mit Angaben, die an einer vergleichbaren pseudoelastischen NiTi-Legierung ermittelt wurden [99]. Unterhalb einer definierten Grenztemperatur wird die für die Rückbildung des Martensits notwendige Spannungshysterese nicht mehr erreicht, wodurch die Rückumwandlung völlig unterdrückt wird. Insgesamt wurde eine weitgehende Rückverformung nur in einem schmalen Temperaturbereich gemessen. Für gute pseudoelastische Eigenschaften von Ni₅₁Ti muß daher ein Arbeitsbereich zwischen ca. 20°C und 40°C eingehalten werden. Die Temperaturabhängigkeit der Plateauspannungen und der irreversiblen Dehnung wurden durch den Fügeprozeß nicht verändert, so daß an laser-geschweißten Verbindungen dieser Legierung gute Funktionseigenschaften erwartet werden.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Fügbarkeit von Nickel-Titan-Formgedächtnislegierungen (NiTi) im Laserstrahl-Schweißverfahren untersucht.

Mit einem Nd:YAG-Festkörperlaser wurden dazu Schweißverbindungen an zwei kommerziellen NiTi-Legierungen (Ni₄₉Ti für Formgedächtnisanwendungen, Ni₅₁Ti mit pseudoelastischem Verhalten) hergestellt. Gefügt wurden Bleche in zwei Stärken (0,5 mm und 0,17 mm), woraus sich Hinweise auf das Verhalten in miniaturisierten Bauteilabmessungen ergaben. Die Möglichkeiten einer Verfahrensoptimierung wurden durch Vorwärmen beim Schweißen und nachträgliche Wärmebehandlungen der Schweißverbindungen untersucht. In Zugversuchen wurden die Funktionseigenschaften (Formgedächtniseffekt und Pseudoelastizität) der Verbindungen bei verschiedenen Prüftemperaturen ermittelt und denen des Ausgangsmaterials gegenübergestellt. Durch kalorimetrische Messungen mittels DSC (differential scanning calorimetry) wurde das Umwandlungsverhalten vollständig umgeschmolzener Proben und des Ausgangsmaterials bestimmt. Die Korrelation der Eigenschaften lasergeschweißter Proben mit dem Gefüge in der Schmelz- und Wärmeeinflußzone erfolgte durch Härtemessungen und lichtmikroskopische Untersuchung metallographischer Schlitze. Im Transmissions-Elektronenmikroskop wurde der Ausscheidungszustand und die Defektstruktur der Materialien unter Anwendung mikroanalytischer Verfahren untersucht. Zur Klärung der Versagensmechanismen wurden die Bruchflächen gefügter Proben im Raster-Elektronenmikroskop betrachtet.

Martensitische Verbindungen der Ni₄₉Ti-Legierung zeigten ein sprödes Versagen mit einer gegenüber dem Ausgangsmaterial (1200 MPa) auf die Hälfte verminderten Zugfestigkeit (600 MPa). Die geringe Streuung der Festigkeitswerte belegte jedoch die hohe Reproduzierbarkeit des Fügeprozesses und ließ eine versagenssichere Dimensionierung der Verbindungen erwarten. An Korngrenzen des Schweißgefüges abgelagerte Ti₂Ni-Ausscheidungen führten zum Probenversagen, noch bevor eine wahre plastische Deformation in das Schweißgut eingeleitet werden konnte. Aufgrund der Zwillingsverformung des Martensitgefüges wurden dennoch erhebliche pseudoplastische Dehnungen (7 %) erreicht. Daher konnten die Funktionseigenschaften lasergeschweißter Verbindungen innerhalb eines Dehnungsbereiches von 6 % mit hinreichender Versagenssicherheit ausgenutzt werden. Nach Verformung des Martensitgefüges auf Totaldehnungen von 6 % blieben dabei im freien Formgedächtnis irreversible Dehnungen von 0,3 % zurück. Zum Spannungsaufbau im unterdrückten Formgedächtnis kann an geschweißten Proben eine pseudoelastische Plateauspannung von 450 MPa eingestellt werden.

Zur Festigkeitssteigerung vorgenommene Wärmebehandlungen führten lediglich bei hohen Glühtemperaturen und langen Glühzeiten zu einer Auflösung der Ti₂Ni-Ausscheidungen. Bei 900°C wurden verbesserte Festigkeitswerte nach Glühzeiten von 24 Stunden erreicht, die allerdings wegen der nur wenig verminderten Ausscheidungsdichte mit einem schlechten Formgedächtnisverhalten einhergingen. Eine fast vollständige Auflösung der Ausschei-

dungen gelang bei einer Glühdauer von 200 Stunden. Sowohl die Festigkeit, als auch das Formgedächtnisverhalten waren daher verbessert. Die Durchführung dieser Wärmebehandlungen erscheint unter praktischen Gesichtspunkten aufgrund des begrenzten Festigkeitsgewinnes, des veränderten Deformationsverhaltens und der geringen zyklischen Stabilität des Formgedächtniseffektes wenig sinnvoll. Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen Vorstellungen, wonach die Ti_2Ni -Phase durch Sauerstoff stabilisiert wird. Hinsichtlich der Schweißbeignung von $Ni_{49}Ti$ war daher die Verwendung sauerstoffarmer Materialien zu empfehlen.

Das Schweißen von $Ni_{49}Ti$ unter Vorwärmung führte zwar zu einer Festigkeitszunahme, gleichzeitig wurde jedoch die Streuung der Festigkeitswerte vergrößert. Der geringe Festigkeitsgewinn belegte ebenso wie die geringe Streuung martensitisch verschweißter Proben die untergeordnete Wirkung von Eigenspannungen auf das Versagen lasergeschweißter Verbindungen. Im Schweißgefüge liefen Deformationsmechanismen ab - Zwillingsverformung innerhalb der Martensitlatten bei $Ni_{49}Ti$, Bildung von spannungsinduziertem Martensit bei $Ni_{51}Ti$ -, die zu einem Abbau innerer Spannungen führten. Um den Ablauf dieser Deformationsmechanismen zu ermöglichen, sollten durch Wärmebehandlungen konditionierte Materialien mit eingestelltem Formgedächtniseffekt verwendet werden. Aufgrund der hierbei verminderten Defektdichte besteht beim Wärmeeintrag auch eine geringere Triebkraft zur Erholung und Rekristallisation, weshalb eine schmalere Wärmeeinflußzone beim Fügen konditionierter Materialien zu erwarten ist.

Aufgrund schmaler Abmessungen der Fügezone war die Veränderung der Funktionseigenschaften beim Laserschweißen von $Ni_{49}Ti$ nur gering. Sowohl am Gefügeverbund lasergeschweißter Verbindungen, als auch im Gefüge vollständig umgeschmolzener Proben wurde ein weitgehender Erhalt des Formgedächtniseffektes nachgewiesen. Dieser wurde auf hoch bewegliche Zwillingsgrenzen in stark zerklüfteten Martensitlatten zurückgeführt, womit auch ein unverändertes Deformationsverhalten des Schweißgutes zu erklären war. Der Abschluß der Martensitumwandlung zeigte eine starke Abhängigkeit vom Defektzustand des Gefüges. Die Martensit-Finishtemperatur M_f ließ sich daher als empfindlicher Indikator für eine durch innere Spannungen behinderte Grenzflächenbewegung bewerten. Die Härte konnte dagegen Werte annehmen, die den Defektzustand des Gefüges nicht mit der gleichen Empfindlichkeit wiedergaben, wie die Umwandlungstemperaturen.

Lasergeschweißte Verbindungen der $Ni_{51}Ti$ -Legierung erreichten im pseudoelastischen Zustand mit 820 MPa eine relative Zugfestigkeit von 78 % im Bezug auf das Ausgangsmaterial (1050 MPa). Bruchverzweigungen von der Nahtmitte in das Grundmaterial bestätigten die Duktilität des Schweißgutes ebenso, wie die ausgeprägte plastische Verformung vollständig umgeschmolzener Proben. Das pseudoelastische Funktionsverhalten konnte daher im gesamten elastischen Deformationsbereich von 7 % unverändert genutzt werden. Nach pseudoelastischer Verformung auf Totaldehnungen von 7 % blieben bei lasergeschweißten Proben lediglich geringe Dehnungswerte (0,15 %) irreversibel zurück. Bei vollständig umgeschmolzenen Proben belegte jedoch ein Ausbleiben der pseudoelastischen Rückverformung den vollständigen Verlust des Funktionsverhaltens im Schweißgut. Das pseudoelastische Verhalten war daher im Gegensatz zum Formgedächtnis

bei Ni₄₉Ti von den relativen Abmessungen der Fügezone abhängig. Im Laserprozeß wurden jedoch geringe Nahtabmessungen erzielt, so daß ein gutes Funktionsverhalten erreicht wurde.

Das duktile Verhalten der Ni₅₁Ti-Verbindungen wurde auf das Fehlen versprödender Korngrenzenphasen zurückgeführt. Im Ausgangsmaterial vorhandene Ni₄Ti₃-Ausscheidungen waren im Schweißgut aufgelöst, nur vereinzelt waren Ti₂Ni-Teilchen zu finden. Deren Auftreten bestätigte die hohe Keimbildungsgeschwindigkeit dieser Phase, die eine Ausscheidung trotz hoher Abkühlgeschwindigkeiten auch aus Ni-reichen Schmelzen möglich macht. Der vollständige Verlust der Pseudoelastizität im Ni₅₁Ti-Schweißgut wurde näher untersucht und mit der Auflösung der Ni₄Ti₃-Ausscheidungen erklärt. Gerichtete Spannungsfelder um die in Vorzugsrichtungen orientierte Ausscheidungsphase scheinen demnach für den Ablauf der spannungsinduzierten Martensitbildung unabdingbar zu sein. Aufgrund der geringen Versetzungsdichte fehlten im Schweißgut die für eine Kristallisation benötigten Keime, so daß auch eine Wiederherstellung des pseudoelastischen Verhaltens durch nachträgliche Wärmebehandlungen nicht möglich ist.

Im austenitischen Grundmaterial wurden im Schlibbild grobe Latten festgestellt, die nicht auf eine spannungsinduzierte Martensitbildung zurückzuführen sind. Analytische Untersuchungen belegten vielmehr auch innerhalb der Latten die alleinige Existenz der Austenitphase. Die Lattenstruktur wurde auf eine spannungsinduzierte Martensitbildung im Walzprozeß zurückgeführt, wobei die Grenzflächen auch nach der Umwandlung in Austenit erhalten blieben. Beim Schweißen wurden die Latten aufgelöst, durch innere Spannungen beim Abkühlen wurde im austenitischen Schweißgut jedoch spannungsinduzierter Martensit gebildet. Am Deformationsverhalten vollständig umgeschmolzener Proben konnten daher überlagerte Verformungsmechanismen eines zweiphasigen Gefüges nachgewiesen werden. Lasergeschweißte Verbindungen zeigten bis zum Bruch das gleiche Verformungsverhalten wie das Ausgangsmaterial. Die pseudoelastischen Plateauspannungen der Verbindungen stiegen dabei ebenso wie im Ausgangsmaterial mit der Prüftemperatur linear an. Nach Durchlaufen pseudoelastischer Belastungszyklen zurückbleibende Dehnungen zeigten an den Schweißverbindungen ebenfalls eine unveränderte Temperaturabhängigkeit.

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, daß das Laserstrahl-Schweißen ein geeignetes Fügeverfahren für NiTi-Formgedächtnislegierungen ist. Durch hohe Abkühlgeschwindigkeiten wurde die Ausscheidung versprödender Phasen unterdrückt, so daß für praktische Anwendungen ausreichende Festigkeitswerte erzielt wurden. Beide NiTi-Legierungen zeigten an den geschweißten Verbindungen trotz ihrer nur geringfügig abweichenden chemischen Zusammensetzung ein vollkommen unterschiedliches Deformations- und Versagensverhalten. Dieses war durch das verschiedenartige Gefüge und den unterschiedlichen Ausscheidungszustand beider Materialien bedingt. Die Veränderung der Formgedächtniseigenschaften war aufgrund der schmalen Abmessungen der Schweißnähte nur gering. In Verbindung mit den erzielten Festigkeitswerten hat sich daher der Einsatz eines Nd:YAG-Festkörperlaser beim Fügen der NiTi-Legierungen bewährt.

7. Literaturverzeichnis

- [1] L.C. Chang, T.A. Read: Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals - The Gold-Cadmium Beta Phase, *Trans. AIME*, vol. 191 (1951) 47-52
- [2] E. Hornbogen: Über den Einfluß von Spannungen und das Auftreten von Umwandlungsplastizität bei der Beta₁-Beta"-Umwandlung des Messings, Dissertation Bergakademie Clausthal, Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen, 1956
- [3] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley: Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi, *J. Appl. Phys.*, vol. 34 (1963) 1475-1477
- [4] K. Enami, A. Nagasawa, S. Nenno: Reversible Shape Memory Effect in Ferrous Alloys, *Scripta Met.* 9 (1975) 941-948
- [5] T. Maki, I. Tamura: Shape Memory Effect in Ferrous Alloys, *Proc. ICOMAT-86*, Nara, Japan, The Japan Inst. of Metals (1987) 963-970
- [6] N. Jost: Martensitische Umwandlung und Formgedächtnis in Fe-Ni-Basis-Legierungen, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, VDI-Fortschrittberichte Reihe 5, Nr. 169, VDI-Verlag (1989)
- [7] D.P. Dunne, C.M. Wayman: The Effect of Austenit Ordering on the Martensitic Transformation in Fe-Pt Alloys near the Composition Fe₃Pt, *Met. Trans.* 4 (1973) 137-145
- [8] A. Sato, Y. Yamaji, T. Mori: Physical Properties controlling Shape Memory Effect in Fe-Mn-Si Alloys, *Acta Met.* 34 (1986) 287-294
- [9] E. Hornbogen, A. Meyer: Gefüge und mechanische Eigenschaften einer Legierung auf Eisen-Nickel-Basis mit Aluminium- und Titanzusätzen nach verschiedener thermischer und thermomechanischer Behandlung, *Z. Metallkde.* 58 (1967) 445-449
- [10] M. Sade, K. Halter, E. Hornbogen: Transformation Behaviour and One-Way Shape Memory Effect in Fe-Mn-Si Shape Memory Alloys, *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 9, no. 1 (1990) 112-115
- [11] A. Nagasawa: A New Concept on the Shape Memory Effect in Metals and Alloys, *Phys. Stat. Sol. A8* (1971) 531-538
- [12] C. M. Jackson, H. J. Wagner, R. J. Wasilewski: 55-NITINOL - The Alloy with a Memory: Its Physical Metallurgy, Properties and Applications, National Aeronautics and Space Administration NASA, NASA-SP 5110, Washington D.C. 1972
- [13] W.J. Buehler, R.C. Wiley: The Properties of TiNi and Associated Phases, U.S. Naval Ordnance Laboratory, Rept. NOLTR 61-75 (AD266607), 1961
- [14] E. Hornbogen, N. Jost: The Martensitic Transformation in Science and Technology, DGM-Verlag, Oberursel, 1989

- [15] D. Stöckel, E. Hornbogen, F. Ritter, P. Tautzenberger: Legierungen mit Formgedächtnis, Expert-Verlag, Ehningen, Reihe Kontakt & Studium Bd. 259, 1988
- [16] J. Perkins (ed.): Shape Memory Effects in Alloys, Plenum Press, New York, 1975
- [17] K. Otsuka, K. Shimitzu: Pseudoelasticity and Shape Memory Effects in Alloys, Metals Rev. 31 (1987) 93-114
- [18] E. Hornbogen: Legierungen mit Formgedächtnis - Neue Werkstoffe für die Technik der Zukunft, Metall 41 (1987) 488-493
- [19] T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman: Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann Ltd., London, 1990
- [20] S. Eucken (ed.): Progress in Shape Memory Alloys, DGM-Verlag, Oberursel, 1992
- [21] D. Stöckel: Formgedächtnis und Pseudoelastizität von Nickel-Titan-Legierungen, Metall, 41. Jg., Heft 5, Mai 1987, 494-500
- [22] P. Tautzenberger: Superelastisches Verhalten von Formgedächtnis-Legierungen, Metall, 43. Jg., Heft 3, März 1989, 241-245
- [23] G.B. Stachowiak, P.G. McCormick: Shape Memory Behaviour Associated with the R and Martensitic Transformations in a NiTi Alloy
Acta Met., vol. 36, no. 2 (1988) 291-297
- [24] S. Miyazaki, C.M. Wayman: The R-Phase Transition and Associated Shape Memory Mechanisms in Ti-Ni Single Crystals, Acta Met. Mat., vol. 36, no. 1 (1988) 181-192
- [25] S. Miyazaki, K. Otsuka, C.M. Wayman: The Shape Memory Mechanism Associated with the Martensitic Transformation in Ti-Ni Alloys, Part I: Self-Accommodation
Acta Met. Mat., vol. 37, no. 7 (1989), 1873-1884
- [26] S. Miyazaki, K. Otsuka, C.M. Wayman: The Shape Memory Mechanism Associated with the Martensitic Transformation in Ti-Ni Alloys, Part II: Variant Coalescence and Shape Recovery, Acta Met. Mat., vol. 37, no. 7 (1989) 1885-1890
- [27] O. Matsumoto, S. Miyazaki, K. Otsuka, H. Tamura: Crystallography of Martensitic Transformation in Ti-Ni Single Crystals,
Acta Met. Mat., vol. 35, no.8 (1987) 2137-2144
- [28] E.N. Bondaryev, C.M. Wayman: Some Stress-Strain-Temperature Relationships for Shape Memory Alloys, Met. Trans. vol.19A (1989) 2407-2413
- [29] S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka: Shape-Memory Effect and Pseudoelasticity Associated with the R-Phase Transition in Ti-50,5 at.% Ni Single Crystals,
Phil. Mag. A, vol.57, no.3 (1988) 467-478
- [30] H.C. Lin, S.K. Wu: The Tensile Behaviour of a Cold-Rolled and Reverse-Transformed Equiatomic TiNi Alloy, Acta Met. Mat., vol.42, no. 5 (1994) 1623-1630
- [31] S. Miyazaki, K. Otsuka, Y. Suzuki: Transformation Pseudoelasticity and Deformation Behaviour in a Ti - 50.6at-% Ni Alloy, Scripta Met., vol. 15 (1981) 287-292

- [32] V.I. Kolomytsev: The Effect of Alloying by 3d, 4d, 5d Transition Metal Elements on Martensite Transformation Temperatures in Compound NiTi, Scripta Met. Mat. (1994) 1415-1419
- [33] M. Nishida, T. Honma: All-Round Shape Memory Effect in Ni-rich TiNi Alloys Generated by Constrained Aging, Scripta Met. 18 (1984) 1293-1298
- [34] C.M. Wayman: Shape Memory Alloys, MRS Bulletin (1993) 49-56
- [35] R.J. Wasilewski, S.R. Butler, J.E. Hanlon: On the Martensitic Transformation in TiNi J. Met. Sci., vol. 1 (1967) 104-110
- [36] D. Stöckel: NiTi-Formgedächtnislegierungen - Intelligente Werkstoffe für moderne Problemlösungen, VDI-Berichte Nr. 797, VDI-Verlag 1990, 203-216
- [37] C. Sandberg, T. Klopach: A Mechanical Coupler with Performance Superior to a Socket Weld, ASME Rept. 80-C2/PVP-37, 1980
- [38] D. Stöckel: Nickel-Titan-Formgedächtnislegierungen - Eigenschaften und industrielle Anwendung, VDI-Berichte Nr. 796, VDI-Verlag Düsseldorf 1990, 287-302
- [39] P. Tautzenberger, D. Stöckel: Vergleich der Eigenschaften von Thermobimetallen und Memory-Elementen, Metall, 41. Jg., Heft 1 (1987) 26-32
- [40] D. Stöckel, T. Borden: Actuating and Fastening with Shape Memory Alloys in the Automotive Industry, Metall, 46. Jg., Heft 7 (1992), 668-672
- [41] H.-P. Kehler, H. Nusskern: Erhöhung der Umwandlungstemperatur von Formgedächtnis-Elementen durch konstruktive Maßnahmen, Metall, 46. Jg., Heft 7 (1992) 675-678
- [42] M. Thier: Formgedächtniswerkstoffe für Implantate, Instrumente und externe Applikationen in der Medizin, Metall, 44. Jg., Heft 1 (1990) 29-33
- [43] P. Tautzenberger: Superelastisches Verhalten von Formgedächtnislegierungen, Metall, 43. Jg., Heft 3 (1989) 241-245
- [44] D. Stöckel: Formgedächtnis und Pseudoelastizität von Nickel-Titan-Legierungen, Metall, 41. Jg., Heft 5 (1987) 494-500
- [45] B.Vicentini, G. Rondelli, A. Cigada, G. Turisini: Corrosion Behaviour of a Nickel Titanium Alloy, Proc. Shape Memory Materials '86, Beijing, China (1986), 447-454
- [46] X. Zhang, G. Liu, J. Yuen et al.: A Study of Shape Memory Alloy for Medicine, Proc. Shape Memory Materials '86, Beijing, China (1986), 416-420
- [47] M. Xue, W. Jia: Applications of a NiTi Shape Memory Alloy to Medicine and Dentistry, Proc. Shape Memory Materials '86, Beijing, China (1986), 411-415
- [48] P.J. Yang, Y.F. Chang, M.Z. Ge: Internal Fixation with Ni-Ti Shape Memory Alloy Compressive Staples in Orthopaedic Surgery - A Review of 51 Cases, Proc. Shape Memory Materials '86, Beijing, China (1986), 438-443
- [49] T. Shinoda, T. Tsuchiya, H. Takahashi: Friction Welding of Shape Memory Alloys, Quarterly Journal Japan Welding Soc. (1991) 9-14

- [50] T. Shinoda, T. Tsuchiya, H. Takahashi: Functional Characteristics of Friction Welded Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloy, Trans. Japan Welding Soc., vol. 22, no. 2 (1991) 30-36
- [51] J. Beyer, E.J.M. Hiensch, P.A. Besselink: Resistance Welding of TiNi-Shape Memory Alloys, in: E. Hornbogen, N. Jost (eds.): The Martensitic Transformation in Science and Technology, DGM-Verlag Oberursel (1989), 199-206
- [52] J. Beyer, P.A. Besselink, J.H. Lindenhovius: Shape Memory and Microstructure of Welded TiNi Alloy, Proc. Shape Memory Alloys SMA '86, Guilin, China (1986) 492-497
- [53] M. Nishikawa, H. Tanaka, M. Kohda et al.: Behaviour of Welded Part of Ti-Ni Shape Memory Alloy, J. Phys. Coll. C4, no.12 (1982) 839-844
- [54] A. Hirose, M. Uchihara, T. Araki, K. Honda, M. Kondoh: Laser Welding of Ti-Ni Type Shape Memory Alloy, J. Japan Inst. of Metals 54 (1990), 262-269
- [55] T. Araki, A. Hirose, M. Uchihara, W. Kohno, K. Honda, M. Kondoh: Characteristics and Fracture Morphology of Ti-Ni Type Shape Memory Alloy and Its Laser Weld Joint, J. Soc. Mater. Sci., Japan, 38 (1989) 478-483
- [56] E. Hornbogen: Legierungen mit Formgedächtnis, Vorträge N388, Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Westdeutscher Verlag Opladen, 1991
- [57] E. Hornbogen, M. Thumann: Die martensitische Umwandlung und ihre werkstoff-technischen Anwendungen, DGM-Verlag, Oberursel, 1985
- [58] H. Funakubo: Shape Memory Alloys, Gordon and Breach Science Publ., New York, 1987
- [59] J. Van Humbeeck, L. Delaey: A Comparative Review of the Potential Shape Memory Alloys, in: E. Hornbogen, N. Jost (eds.): The Martensitic Transformation in Science and Technology, DGM-Verlag, Oberursel, 1989, 15-26
- [60] K. Shimizu: Studies of Martensitic Transformations in the Past 40 Years in: C.M. Wayman, J. Perkins (eds.): Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations ICOMAT-92, Monterey, California, 20-24 July 1992, 13-24
- [61] C.M. Wayman: The Phenomenological Theory of Martensite Crystallography: Interrelationships, Met. Mat. Trans., vol. 25A (1994) 1787-1795
- [62] J. Ortin: Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations in: C.M. Wayman, J. Perkins (eds.): Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations ICOMAT-92, Monterey, California, 20-24 July 1992, 305-316
- [63] E. Hornbogen: Martensitic Reversibility and Irreversibility in: Y. Chu, H. Tu (eds.): Proc. Int. Symposium on Shape Memory Materials, Beijing, China, Sept. 25-28, 1994, 3-10
- [64] R.J. Wasilewski: On the Reversible Shape Memory Effect in Martensitic Transformation, Scripta Met., 9 (1975) 417-421
- [65] G.B. Olsen, W.S. Owen (eds.): Martensite, ASM International, Ohio, 1992

- [66] M. Nishida, T. Honma: All-Round Shape Memory Effect in Ni-Rich TiNi Alloys Generated by Constrained Aging, *Scripta Met.* 18 (1984), 1293-1298
- [67] J. Perkins: The Two Way Shape Memory Effect, *Proc. Int. Conf. on Shape Memory Alloys*, Guilin, China (1986) 201-206
- [68] S. Miyazaki, C.M. Wayman: The R-Phase Transition and Associated Shape Memory Mechanisms in Ti-Ni Single Crystals, *Acta Met.* 36 (1988) 181-192
- [69] O. Matsumoto, S. Miyazaki, K. Otsuka, H. Tamura: Crystallography of Martensitic Transformation in Ti-Ni Single Crystals, *Acta Met.*, vol. 35, no. 8 (1987) 2137-2144
- [70] S.K. Wu, C.M. Wayman: On the Reciprocal Lattice of the Premartensitic R-Phase in TiNi Shape Memory Alloys, *Acta Met.*, vol.37, no.10 (1989) 2805-2813
- [71] T.B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2 nd edition, vol. 1, ASM International 1990, 2874
- [72] W. Yu: The Application of Thermal Analysis in the Study of Ni-Ti Shape Memory Alloys, in: R.D. Shull, A. Joshi (eds.): *Thermal Analysis in Metallurgy*, The Minerals, Metals & Materials Soc., vol. 1, 1992, 187-201
- [73] R. Nagarajan, K. Chattopadhyay: Intermetallic Ti₂Ni / TiNi Nanocomposite by Rapid Solidification, *Acta Met. Mat.*, vol. 42, no.3 (1994) 947-958
- [74] N.N.: *ASTM Powder Diffraction File*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, USA, 1991
- [75] T. Saburi, S. Nenno, T. Fukuda: Crystal Structure and Morphology of the Metastable X-Phase in Shape-Memory Ti-Ni Alloys, *J. Less Common Met.*, 125 (1986) 157-166
- [76] G.W. Li, J. Qian, Y.-T. Huang: Influence of the Precipitations on Phase Transition of TiNi Alloy, in: D.O. Thompson, D.E. Chimenti (eds.): *Proc. Rev. of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, Plenum Press, New York (1992) 1747-1753
- [77] M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma: Precipitation Processes in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys, *Met. Trans.*, vol. 17A (1986) 1505-1515
- [78] T. Honma: The Effect of Aging on the Spontaneous Shape Change and the All-Round Shape Memory Effect in Ni-Rich TiNi Alloy, *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations ICOMAT'86*, The Japan Inst. of Metals (1986) 709-716
- [79] G. Guenin: The Two Way Memory Effect in Relation to the Nucleation and Growth of Martensite, in: E. Hornbogen, N. Jost (eds.): *The Martensitic Transformation in Science and Technology*, DGM-Verlag, Oberursel (1989) 39-52
- [80] M. Nishida, T. Honma: Effect of Heat Treatment on the All-Round Shape Memory Effect in Ti -51 at-% Ni Alloy, *Scripta Met.* vol. 18 (1984) 1299-1302
- [81] K.P. Gupta (ed.): *Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys*, Part 2, Indian Inst. of Technology, Kanpur, Indian Inst. of Metals, Calcutta (1991) 217-220
- [82] P. Nash (ed.): *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* ASM International, Ohio (1991) 342-355

- [83] I. Müller, H. Xu: On the Hysteresis in Shape Memory Alloys, in: E. Hornbogen, N. Jost (eds.): The Martensitic Transformation in Science and Technology, DGM-Verlag, Oberursel (1989) 319-324
- [84] J.L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM International, Ohio (1990) 197-210
- [85] S.M. Shapiro: Neutron Scattering Studies of Premartensitic Phenomena, Proc. Mat. Sci. Forum 6th Conf., Part II: Martensitic Transformations (1990) 393-404
- [86] T. Saburi, K. Doi, S. Nenno: Self-Accommodation of R-Phase in Ti-Ni-Fe and Ti-Ni-Al Alloys, Proc. Mat. Sci. Forum 6th Conf., Part II: Martensitic Transformations (1990) 611-616
- [87] S. Eucken, J. Hiensch: The Effect of Textures on the Shape Memory Behaviour, in: S. Eucken (ed.): Progress in Shape Memory Alloys, DGM-Verlag, Oberursel (1992) 81-88
- [88] L.V. Meisel, P.J. Cote: Transient Phenomena Following Precipitation and Resolution, in: R.D. Shull, A. Joshi (eds.): Thermal Analysis in Metallurgy, The Minerals, Metals & Materials Society, vol. 1 (1992) 173-186
- [89] H.C. Lin, S.K. Wu: Determination of Heat of Transformation in a Cold-Rolled Martensitic TiNi Alloy, Met. Trans., vol. 24A (1993) 293-299
- [90] S.L. Kirchner: Herstellung, Optimierung und Charakterisierung von NiTi-Filmen mit Formgedächtniseffekt, Diplomarbeit im Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I, 1993
- [91] Y. Liping, Z. Zhongyu, G. Jingfang, C. Yuying: Microstructure in Welding Zone of TiNi SMA, Proc. Shape Memory Materials '94, Beijing, China (1994) 196-199
- [92] Z. Zhongyu: Effect of Welding Technology on the Performance of Ti-Ni Shape Memory Alloy Wire, Proc. Shape Memory Materials '94, Beijing, China (1994) 200-203
- [93] E.A. Foreman: Laboratory Certificate 289.056, Anamet Laboratories Inc., Hayward, California, USA, March 1989
- [94] E.A. Foreman: Laboratory Certificate 487.106, Anamet Laboratories Inc., Hayward, California, USA, April 1987
- [95] N.N.: Raychem Tinel Alloy BH - Alloy BH Properties, Firmenschrift Raychem Inc., Menlo Park, California, USA, 1993
- [96] N.N.: Raychem Tinel Alloy BH - Shape Setting Guidelines, Firmenschrift Raychem Inc., Menlo Park, California, USA, 1993
- [97] P. Schloßmacher, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I, Private Mitteilung, November 1994
- [98] N.N.: Properties of Tinel Superelastic Alloys, Firmenschrift NDC Nitinol Devices & Components, Fremont, California, USA, 1994

- [99] N.N.: Influence of Temperature on Plateau Stress and Permanent Set of Alloy BB and G, Firmenschrift NDC Nitinol Devices & Components, Fremont, California, USA, 1994
- [100] D. Stöckel, Fa. NDC Nitinol Devices & Components, Fremont, California, USA, Private Mitteilung, Februar 1994
- [101] J. Falbe, M. Regitz (eds.): Römpp Chemie Lexikon, Thieme Verlag Stuttgart, 9. Aufl., Bd. 5 (1992) 3902-3903
- [102] G.W. Ewing: Physikalische Analysen- und Untersuchungsmethoden der Chemie, Bohrmann Verlag Wien, 3. Aufl. (1964) 270-274
- [103] O.G. Koch, G.A. Koch-Dedic: Handbuch der Spurenanalyse, Teil 1 Springer-Verlag, 2. Aufl., Berlin (1974) 221-230
- [104] P.W. Atkins: Physikalische Chemie, VCH-Verlag Weinheim (1987) 444-449
- [105] J. Falbe, M. Regitz (eds.): Römpp Chemie Lexikon, Thieme Verlag Stuttgart, 9. Aufl., Bd. 3 (1990) 1928-1929
- [106] K. Escher, M. Hühner: Gefügeentwicklung von binären NiTi-Formgedächtnislegierungen, Prakt. Metallographie 27 (1990) 231-235
- [107] E. Weck, E. Leistner: Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem Tauchverfahren, Teil II: Farbätzmittel nach Beraha, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf, 1983
- [108] T. Stober, P. Schloßmacher: TEM-Untersuchungen an NiTi, unveröffentlichter Bericht, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I, 1992
- [109] E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme: Particle Beam Microanalysis, VCH-Verlag Weinheim (1990) 238-240
- [110] G. Ertl, J. Küppers: Low Energy Electrons and Surface Chemistry, VCH-Verlag Weinheim, 1985
- [111] O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider: Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, 1980
- [112] D. Briggs, M.P. Seah: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, 1983
- [113] M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel: Angewandte Oberflächenanalytik mit SIMS, AES und XPS, Springer-Verlag, Berlin 1986
- [114] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse, Springer-Verlag, Berlin, 1. Aufl. (1989) 139-194
- [115] E. Hornbogen, E. Kobus: Kennzeichnung von Formgedächtnislegierungen durch Härteeindrücke, Prakt. Metallographie 30 (1993) 507-518
- [116] C. Petersen, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung II, Private Mitteilung, März 1993

- [117] D. Stull: JANAFT Thermochemical Tables, Office of Standard Reference Data, National Bureau of Standards, Washington, 1982
- [118] H.C. Ling, R. Kaplow: Stress-Induced Shape Changes and Shape Memory in the R and Martensite Transformations in Equiatomic NiTi, Met. Trans., vol. 12A (1981) 2101-2111
- [119] F. Dausinger: Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung, Skriptum zum VDI-Seminar "Der Laser als Werkzeug in der Feinwerktechnik", Stuttgart, 8./9. März 1994
- [120] M. Beck, F. Dausinger, H. Hügel: Study of Energy Coupling at Deep Laser Welding, Laser und Optoelektronik 21 (1989) 80-84
- [121] R.P. Feynman, R. Leighton, M. Sands: Elektromagnetismus und Struktur der Materie, Oldenbourg-Verlag, München, 1987
- [122] E. Beyer: Einfluß des laserinduzierten Plasmas beim Schweißen mit CO₂-Lasern, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf, 1985
- [123] G. Herzinger, D. Petring: Abtragen mit Laserstrahlung, Laser und Optoelektronik 23 (1991) 64-69
- [124] L.J. Radziemski: Laser-Induced Plasmas and Applications Marcel Decker Inc., New York, 1989
- [125] M.B. Hooper (ed.): Laser-Plasma Interactions 2 SSUP Publications, Camelot Press, Southampton, Great Britain, 1986
- [126] S.A. David, J.M. Vitek: Correlation between Solidification and Weld Microstructures, Int. Mat. Rev., vol. 34, no.5 (1989) 213-217
- [127] D. Radaj: Wärmewirkungen des Schweißens - Temperaturfeld, Eigenspannungen, Verzug, Springer-Verlag, Berlin, 1988
- [128] J. Ruge: Handbuch der Schweißtechnik, Band II: Verfahren und Fertigung, 3. Aufl. Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [129] M. Rohde, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I, Private Mitteilung, Oktober 1994
- [130] M.Rohde: Photoacoustic Characterization of Thermal Transport Properties in Thin Films and Microstructures, Thin Solid Films, 268 (1994) 199-206
- [131] K.-H. Zum Gahr: Skriptum zur Vorlesung Werkstoffkunde III, Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffkunde II, 1994
- [132] S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka: Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperatures of Ti-Ni Alloys, Acta Met., vol. 34, no. 10 (1986) 2045-2051
- [133] H. Matsumoto: Appearance of Intermediate Phase with Thermal Cycling on the Transformation of NiTi, J. Mat. Sci. Lett. 10 (1991) 408-410
- [134] R. Plietsch, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I, Private Mitteilung, Dezember 1994

- [135] K. Escher: Zweiweg-Formgedächtnistraining von NiTi-Legierungen, Metall, 44. Jg., Heft 1 (1990) 23-28
- [136] G. Chattopadhyay, H. Kleykamp: Phase Equilibria and Thermodynamic Studies in the Titanium-Nickel and Titanium-Nickel-Oxygen Systems, Z. Metallkde., 74 (1983) 182-187
- [137] R. Lohmann: Sprungartige Phasenübergänge in Ni-Ti-Legierungen, Z. Metallkde. 78 (1987) 355-357
- [138] H. Wohlfarth: Schweißspannungen, DGM-Verlag, Oberursel, 1983
- [139] J. Ruge: Handbuch der Schweißtechnik, Band I: Werkstoffe 3. Aufl. Springer-Verlag, Berlin, 1991
- [140] R. Trapp, Forschungszentrum Karlsruhe, Hauptabteilung Ingenieurtechnik Private Mitteilung, September 1994
- [141] I. Müller, H. Xu: On the Pseudoelastic Hysteresis, Acta Met. Mat., vol. 39 (1991) 263-271
- [142] M. Piao, K. Otsuka, S. Miyazaki, H. Horikawa: Mechanism of the A_s Temperature Increase by Pre-deformation in Thermoelastic Alloys, JIM Materials Transactions, vol. 34 (1993) 919-929
- [143] S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo, K. Otsuka: Effect of Cyclic Deformation on the Pseudoelasticity Characteristics of Ti-Ni Alloys, Met. Trans, vol. 17a (1986) 115-120
- [144] S. Miyazaki, K. Otsuka: Mechanical Behaviour Associated with the Premartensitic Rhombohedral Phase Transition in a $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ Alloy, Phil. Mag., vol. 50A (1984) 393-408
- [145] X. Jiang, M. Hida, A. Sakakibara, Y. Takemoto, Z.-Y. Song: An Experimental Study of Nonuniform and Localized Deformation in Ti - 50.6 At. Pct. Ni Shape Memory Alloy, Proc. Shape Memory Materials'94, Beijing, China, 1994, 191-195
- [146] S.K. Wu, H.C. Lin, T.S. Chou: Transformation Temperatures of Martensite and Premartensite in an Aged $Ti_{49}Ni_{51}$ Alloy, Scripta Met., vol. 23 (1989) 2043-2048
- [147] H.C. Lin, S.K. Wu, M.T. Yeh: Damping Characteristics of TiNi Shape Memory Alloys, Met. Trans., vol. 24A (1993) 2189-2194
- [148] D. Goldstein, L. Kabacoff, J. Tydings: Stress Effects on Nitinol Phase Transformations, Journal of Metals, vol. 39, no. 3 (1987) 19-26
- [149] Y. Liu, P.G. McCormick: Thermodynamic Analysis of the Martensitic Transformation, Part I: Effect of Heat Treatment on Transformation Behaviour, Acta Met. Mat., vol. 42, no. 7 (1994) 2401-2406
- [150] P.G. McCormick, Y. Liu: Thermodynamic Analysis of the Martensitic Transformation, Part II: Effect of Transformation Cycling, Acta Met. Mat., vol. 42, no. 7 (1994) 2401-2406
- [151] T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu: Thermal Cycling Effects in an Aged Ni-rich Ti-Ni Shape Memory Alloy, Trans. Japan Inst. of Metals, vol. 28 (1987) 883-890

- [152] R. Becker: Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin, 3. Aufl., 1985
- [153] C.M. Wayman, T.W. Duerig: An Introduction to Martensite and Shape Memory in: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman: Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann Ltd., London, 1990, 3-20
- [154] K.N. Melton: Ni-Ti Based Shape Memory Alloys, in: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman: Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann Ltd., London, 1990, 21-35