

## Formgedächtniseffekt von Nickel-Titan Legierungen

Stoeckel

Feinwerktechnik & Messtechnik 95, 5  
pp. 332-334

1987

Dieter Stöckel, Menlo Park, Californien, USA

# Der Formgedächtnis-Effekt von Nickel-Titan-Legierungen

Obwohl bereits 1932 bei der Abkühlung einer Gold-Kadmium-Legierung beobachtet, wurde dieses Phänomen erst 1951 als Ergebnis einer martensitischen Umwandlung im System Au-Cd erkannt. Seit dieser Zeit wurde der Formgedächtnis- oder Shape-Memory-Effekt in mehreren Legierungssystemen gefunden. Während Legierungen auf Kupferbasis, wie CuZnAl und CuAlNi sowie NiTi in jüngster Zeit eine gewisse technische Bedeutung erlangt haben, werden andere Legierungen (u. a. auch austenitische Stähle) wegen schwerwiegender Nachteile nicht genutzt. Dieser Beitrag zeigt die Grundlagen und Werkstoffe, ein nachfolgender wird Anwendungen bringen.

Die Legierung Nickel-Titan weist nicht nur einen sehr ausgeprägten Formgedächtnis-Effekt auf, sondern darüber hinaus auch andere wesentliche Eigenschaften wie hohe Festigkeit, Duktilität, niedriges spezifisches Gewicht und ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Diese einzigartige Kombination macht die Nickel-Titan-Legierungen zu den heute technisch interessantesten Werkstoffen.

## 1 Grundlagen des Formgedächtnis-Effektes

Voraussetzung ist eine thermoelastische martensitische Umwandlung, bei der die beteiligten Phasen, Hochtemperaturphase (Austenit) und Niedertemperaturphase (Martensit), geordnete Gitterstrukturen aufweisen [1]. Martensitische Umwandlungen stellen im wesentlichen eine bei Abkühlung auftretende Scherung des Austenitgitters dar. Die Martensitphase tritt in Form unterschiedlich orientierter Platten auf, die sich meist zu Gruppen zusammenschließen.

Bei einer thermoelastischen martensitischen Umwandlung entstehen und wachsen die Martensitplatten kontinuierlich mit sinkender Temperatur und verschwinden in genau umgekehrter Weise bei Temperaturerhöhung (Bild 1), wobei stets ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Energietermen vorliegt. Als treibende Kraft der Umwandlung wirkt die Differenz der Freien Enthalpie beider Phasen. Diesem Energieterm sind einige Energiebeiträge nichtchemischer Natur entgegengerichtet, von denen die mit der Phasenumwandlung verbundene elastische Verzerrungsenergie am wichtigsten ist [2]. Der wesentliche Grund für die Reversibilität des thermoelastischen Martensits ist die Tatsache, daß nur sehr geringe elastische Spannungen bei der Umwandlung auftreten, die praktisch keine irreversible plastische Verformung durch Versetzungsbewegung bewirken. Die Verzerrungen, die beim Wachsen der Martensitplatten entstehen, werden durch Akkomodation der Platten innerhalb einer Gruppe weitgehend abgebaut. Darüber hinaus wird der Verzerrungsabbau durch Zwillingsbildung und Stapelfehler in den einzelnen Martensitplatten unterstützt [3].

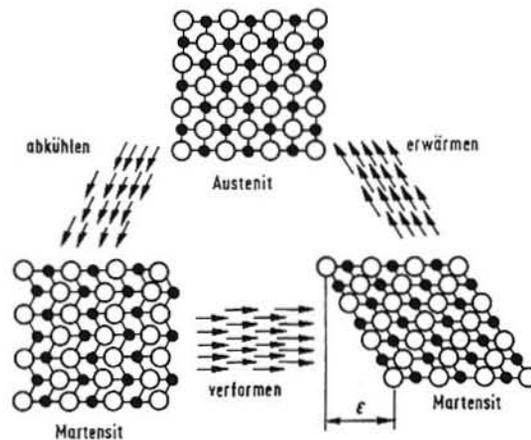


Bild 1. Schematische Darstellung des Formgedächtnis-Effektes

Der Mechanismus des Formgedächtnis-Effektes ist schematisch in Bild 1 dargestellt. Die kubisch raumzentrierte Hochtemperaturphase (Austenit) wandelt sich bei Abkühlung in eine verzwilligte Martensitstruktur um. Diese Umwandlung erfolgt diffusionslos durch Scherbewegungen und ist nicht mit einer Gestaltsänderung verbunden. Der Martensit ist durch Verschieben der Zwillingsgrenzen bis zu ca. 8% leicht verformbar. Diese Verformung ist bleibend, solange das Material auf tiefer Temperatur bleibt (unterhalb der Umwandlungstemperatur). Wird der verformte Martensit jedoch erwärmt, stellt sich bei Überschreiten der Umwandlungstemperatur die ursprüngliche Kristallorientierung der Hochtemperaturphase und damit die ursprüngliche Gestalt wieder ein.

Die Umwandlung vom Austenit zum Martensit und die Rückumwandlung findet bei unterschiedlichen Temperaturen statt, d. h. es wird eine Hysterese durchlaufen. In Bild 2 ist der Anteil an Martensit in einer Probe als Funktion der Temperatur schematisch aufgetragen. Die die Umwandlung kennzeichnenden Temperaturen sind Austenit-Start  $A_s$  und Austenit-Ende  $A_e$  sowie Martensit-Start  $M_s$  und Martensit-Ende  $M_e$ .

Die beiden Phasen zeigen charakteristische Unterschiede im Festigkeitsverhalten. Während das Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Austenits dem konventioneller Legierungen gleicht, ist das des Martensits recht ungewöhnlich (Bild 3)

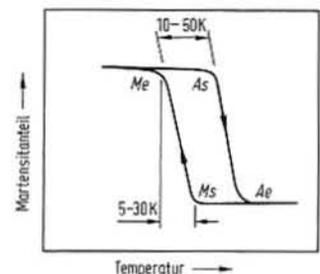
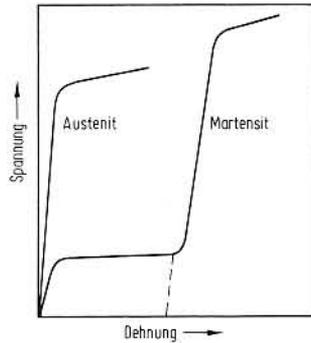


Bild 2. Temperaturabhängigkeit der martensitischen Umwandlung (schematisch)  
 $A_s$  Austenitumwandlung-Start,  $A_e$  Austenit-Ende,  $M_s$  Martensit-Start,  $M_e$  Martensit-Ende

Bild 3. Verfestigungsverhalten von NiTi im austenitischen und martensitischen Zustand (schematisch)



durch das sog. Martensitplateau, einem Bereich mit sehr geringer Verfestigung. In diesem Bereich erfolgt die Verformung durch Verschieben der Zwillingsgrenzen. Da diese Verformung bei Temperaturerhöhung rückgängig gemacht werden kann, wird sie gelegentlich auch als quasi- oder pseudoplastisch bezeichnet. An das Martensitplateau schließt sich ein zweiter elastischer Bereich an. Bei Erreichen der „wahren“ Streckgrenze erfolgt die plastische Verformung konventionell durch Versetzungsbewegung [4].

## 2 Einstellung des Formgedächtnisses

Wird eine Feder aus einer NiTi-Legierung im martensitischen (Tiefemperatur-) Zustand soweit gedehnt, daß der Dehnungsbereich des Martensitplateaus nicht überschritten wird, so bleibt sie nach Wegnahme der verformten Kraft im gedehnten Zustand sofern keine Temperaturänderung erfolgt. Bei Erwärmung und Überschreiten der  $A_s$ -Temperatur kehrt die Feder in ihre ursprüngliche Form zurück. Kühlt man nun wieder unter  $M_s$  ab erfolgt keine Formänderung, sofern keine Kraft einwirkt. Man spricht hierbei vom Einwegeffekt (Bild 4). Der Einwegeffekt findet vor allem für Verbindungs-, Befestigungs- und Dichtungselemente Verwendung.

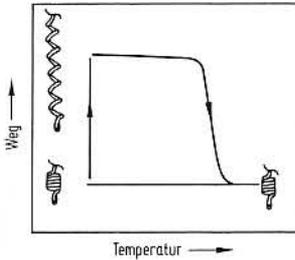


Bild 4. Einwegeffekt

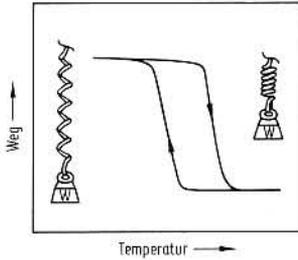
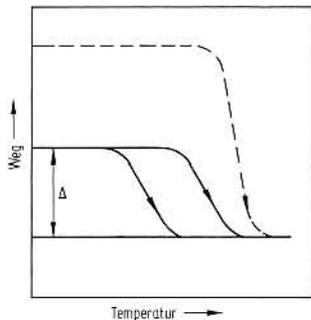


Bild 5. Zweiwegeffekt

Der Einwegeffekt kann nahezu beliebig oft wiederholt werden. Dazu ist jedoch bei jedem Zyklus eine verformende Kraft erforderlich. Wirkt diese Kraft als konstante Last oder Gegenfeder ständig ein, kann ein Zweiwegverhalten erreicht werden. Die verformende Kraft muß stark genug sein, die NiTi-Feder im martensitischen Zustand zu dehnen, jedoch zu schwach, um eine nennenswerte Verlängerung der Feder im austenitischen Zustand zu bewirken (Bild 5).

Formgedächtnis-Legierungen können jedoch auch einen wahren Zweiwegeffekt aufweisen, d.h., sie können sich an zwei Formen erinnern. Dazu wird die Probe im martensitischen Zustand über den Plateaubereich hinaus verformt, wodurch eine bestimmte Versetzungsstruktur erzeugt wird. Bei Erwärmung wird zunächst der reversible Anteil der Martensitverformung rückgängig gemacht. Die Ausgangsform wird hierbei nicht vollständig wiederhergestellt. Beim Abkühlen entstehen nun jedoch unter dem Einfluß des Spannungsfeldes der Versetzungen bevorzugte Martensitvarianten, die wiederum eine bestimmte Niedertemperaturform bewirken (Bild 6) [5].

Bild 6. Zweiwegeffekt (nach [5]),  $\Delta$  = max. reversibler Weg



Der wahre Zweiwegeffekt ist damit ein reversibler Vorgang, bei dem keine Rückstellkraft erforderlich ist. Er ist jedoch kleiner als das Zweiwegverhalten von „Einwegelementen mit externer Rückstellung“. Die mikrostrukturellen Vorgänge beim Zweiwegeffekt sind darüber hinaus wesentlich komplexer und weniger gut verstanden. Im folgenden werden daher nur Anwendungen mit externer Rückstellung wie z. B. elektrische bzw. thermische Stallelemente, beschrieben.

## 3 Formgedächtnis-Legierungen auf NiTi-Basis

Die intermetallische Verbindung NiTi mit einem Nickelgehalt von etwa 50 Atom-% bzw. 55 Gew.-% gilt als Standardlegierung mit Formgedächtnis. Da für die Variation der Umwandlungstemperaturen ( $A_s$ ,  $M_s$ ) durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung nur ein schmaler Homogenitätsbereich zur Verfügung steht (Bild 7) [6], muß bei der Herstellung der Legierung auf eine genaue Überwachung der Legierungszusammensetzung und auf extreme Homogenität geachtet werden. Eine Veränderung der Legierungszusammensetzung um nur 0,1% kann eine Verschiebung der  $A_s$ -Temperatur um 10 K bewirken. Durch Zulegieren weiterer Elemente wie Cu, Fe etc., kann einerseits die Konzentrationsabhängigkeit abge-

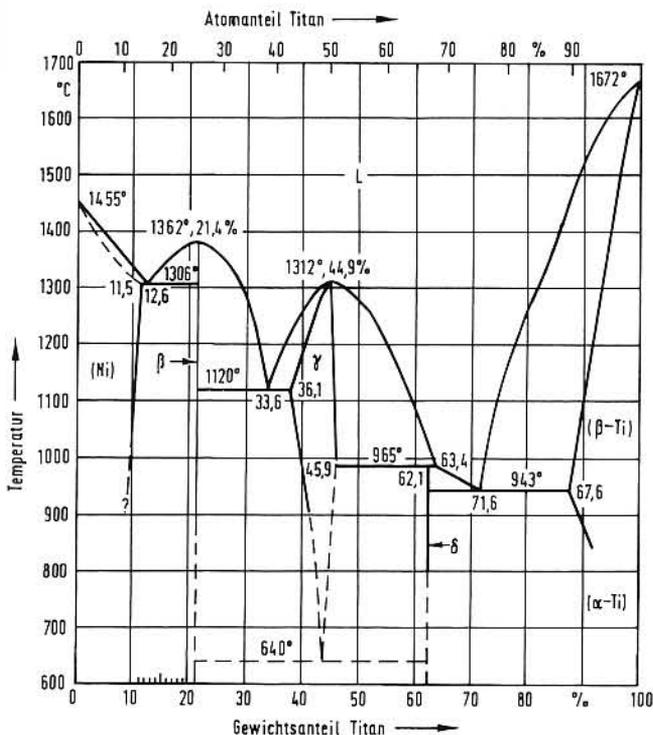


Bild 7. Zustandsschaubild NiTi [6]

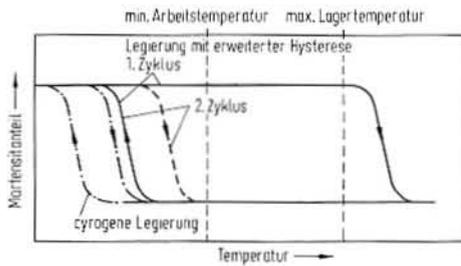


Bild 8. Temperaturabhängigkeit des Martensitgehaltes einer cryogenen NiTi-Legierung und einer Legierung mit erweiterter Hysterese (schematisch)

schwächt und andererseits eine positive Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden [7]. Gegenüber Formgedächtnislegierungen auf Kupferbasis zeichnen sich die NiTi-Legierungen vor allem durch einen größeren Effekt, höhere Festigkeit, bessere Umformbarkeit, Überhitzungsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit aus.

### 3.1 Binäre Standardlegierungen

Binäre NiTi-Legierungen werden im allgemeinen mit Umwandlungstemperaturen im Bereich von  $-30$  bis  $+80^\circ\text{C}$  hergestellt. Sie können Superelastizität und bzw. oder Formgedächtnis aufweisen und werden daher für orthodontische Drähte und andere medizinische Anwendungen, aber auch für Korsagen sowie Anzeige- und Stellelemente verwendet, bei denen keine besonderen Anforderungen an Hysterese gestellt werden.

### 3.2 Cryogene Legierungen und Legierungen mit erweiterter Hysterese

Als cryogene Legierungen werden solche NiTi-Legierungen bezeichnet, deren Umwandlungstemperaturen unter  $-100^\circ\text{C}$  liegen. Sie werden meist für Verbindungs- und Befestigungselemente verwendet, wenn die Installation wegen Brand- und Explosionsgefahr oder anderen Gründen ohne Wärmeeinwirkung erfolgen muß. Die Legierungen sind im Hinblick auf Austenitfestigkeit optimiert und liefern in einem Anwendungsbereich von  $-60$  bis  $300^\circ\text{C}$  außerordentlich gute Haltekraften.

Während cryogene Legierungen nach der Tieftemperaturformgebung auch bei tiefer Temperatur gelagert, transportiert und die entsprechenden Bauteile bei tiefer Temperatur installiert werden müssen, können Legierungen mit erweiterter Hysterese nach der Tieftemperaturformgebung bei Raumtemperatur gelagert und transportiert werden. Verbindungs- und Befestigungselemente aus diesen Legierungen werden durch Erwärmen auf ca.  $150^\circ\text{C}$  installiert. Nach der Installation

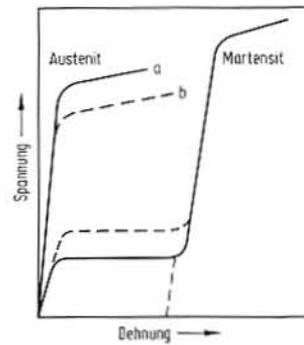


Bild 9. Verfestigungsverhalten einer binären Standardlegierung (b) und einer Legierung für Stellelemente (a)

bleiben die Legierungen im hochfesten (Hochtemperatur-) Zustand auch wenn sie auf Temperaturen bis  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt werden (Bild 8). Die Erweiterung der Hysterese erfordert einen speziellen thermomechanischen Prozeß und ist nicht wiederholbar [8].

### 3.3 Legierungen für Stellelemente

Stellelemente erfordern im allgemeinen den Zweiwegeffekt oder Zweiwegverhalten. Durch Entwicklung von Legierungen mit sehr niedriger Martensitfestigkeit und hoher Austenitfestigkeit kann das Zweiwegverhalten mit relativ geringen Rückstellkräften vorteilhaft genutzt werden (Bild 9). Darüber hinaus weisen diese Legierungen nur eine geringe Hysterese auf sowie ausgezeichnete Stabilität bei zyklischer Beanspruchung. Der Bereich möglicher Umwandlungstemperaturen liegt bei  $-100$  bis  $+100^\circ\text{C}$ .

### Der Autor dieses Beitrags

Professor Dr. rer. nat. Dieter Stöckel, geboren 1944, Studium der Hütten- und Metallkunde in Berlin und Stuttgart, war seit 1969 Mitarbeiter der Firma G. Rau GmbH & Co., Pforzheim, Leiter der Abteilung Forschung und Entwicklung, und ist Honorarprofessor der Fachhochschule für Technik, Aalen. Er arbeitet jetzt bei der Raychem Corporation, Menlo Park, CA, USA, als Leiter der Verfahrenstechnik.

### Literatur

- 1 P. Tautzenberger, D. Stöckel: *ZwF* 78 (1983) 486
- 2 J. Perkins: *Mat. Sci. Eng.* 51 (1981) 181
- 3 L. Delaey, E. Aernoudt, J. Roos: *Metall* 31 (1977) 1325
- 4 C. Sandberg, T. Klopach
- 5 K. Otsuka, K. Shimizu: *Proc. Int. Summer Course Mart. Trans. KUL* (1982) 81
- 6 *Metals Handbook*
- 7 K. Melton, O. Mercier: 1. *Neue Zürcher Zeitung*
- 8 K. N. Melton, J. Simpson, T. W. Duerig: *ICOMAT Nara* (1986)