

## Pulvermetallurgische Funktionsbauteile aus NiTi- und NiTi-X Legierungspulvern

Martin Bitzer





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)  
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

# **Pulvermetallurgische Funktionsbauteile aus NiTi- und NiTi-X Legierungspulvern**

Martin Bitzer

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 206

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-937-9

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 206

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2013)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-89336-937-9

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## Kurzfassung

Die Pulvermetallurgie (P/M) ist eine vielversprechende Verfahrenstechnik für die Herstellung von NiTi-Bauteilen, die aufgrund des Formgedächtniseffekts nur eingeschränkt spanend bearbeitet werden können. Eine industrielle Umsetzung pulvermetallurgischer Methoden ist jedoch nicht trivial, da das Phasenumwandlungsverhalten der Legierung während der Prozessführung durch O- und C-Aufnahme sowie Ausscheidung von  $Ni_4Ti_3$  beeinflusst wird. In der vorliegenden Arbeit wird jeder Schritt der P/M-Prozesskette, ausgehend vom vorlegierten NiTi-Pulver bis hin zum fertigen Funktionsbauteil, diskutiert. Drei innovative Anwendungen mit hoher industrieller Relevanz werden vorgestellt, um das hohe Potenzial der Technologie für NiTi-Werkstoffe zu demonstrieren:

Orthodontische NiTi-Brackets mit bei Körpertemperatur pseudoelastischen Eigenschaften wurden über den Metallpulverspritzguss hergestellt. Wärmebehandlungen dienten anschließend zur Feinjustierung der Phasenumwandlungstemperaturen. Ein voll ausgeprägtes Formgedächtnisverhalten wurde über den Einweg-Effekt nachgewiesen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Ni- oder Ti zum vorlegierten NiTi-Pulver ein vielversprechender Ansatz ist, um Phasenumwandlungstemperaturen gezielt zu verschieben und um die nach dem Sinterprozess unvermeidliche Restporosität durch das Hervorrufen einer eutektischen Schmelze signifikant zu reduzieren.

Der Werkstoff NiTi ist aufgrund seines hervorragenden Dämpfungsverhaltens auch für kavitationsresistente Beschichtungen von großem Interesse. Kavitation kann in technischen Anwendungen, beispielsweise an Turbinenschaufeln von Wasserkraftwerken oder Pumpenkomponenten, zu erhöhtem Verschleiß führen. In der vorliegenden Arbeit wurden NiTi-Schichten ausgehend von vorlegiertem Pulver über Niederdruckplasmaspritzen (LPPS) hergestellt. Die Kavitationsresistenz in Abhängigkeit der LPPS-Parameter, Oberflächenbehandlung und Schichtdicke wurde untersucht. Eine Charakterisierung der Mikrostruktur und des Phasenumwandlungsverhaltens rundeten die Studie ab.

Ternäre NiTi-X-Legierungen weisen ein von binärem NiTi abweichendes Phasenumwandlungsverhalten auf und können somit die Anwendungsbereiche der Formgedächtnislegierungen erweitern. So vergrößert beispielsweise die Zugabe von Nb die Hysterese zwischen austenitischer und martensitischer Phasenumwandlung. Bereits auf dem Markt erhältliche Verbindungselemente machen sich diesen Effekt zu Nutze. Für die pulvermetallurgische Herstellung von Klemmhülsen-Prototypen wurden NiTi-Nb-, NiTi-Ag- und NiTi-W-Legierungen durch heißisostatisches Pressen hergestellt. Mikrostruktur, Diffusions- und Phasenumwandlungsverhalten wurden untersucht, um ein besseres Verständnis des Einflusses der nicht löslichen Phasen in der NiTi-Matrix zu erlangen. Die Legierung NiTi-Ag ist aufgrund der antibakteriellen Wirkung der Silberphase auch für medizinische Implantatanwendungen von Interesse. Zellkulturversuche zur Abschätzung der Biokompatibilität und Keimtests zur Untersuchung der antibakteriellen Wirkung wurden durchgeführt, um das biomedizinische Potenzial der Legierung abzuschätzen.

## Abstract

Powder metallurgy is an attractive option for manufacturing of NiTi parts considering its limited machinability due to the shape memory effect. Nevertheless, the industrial implementation of this process for NiTi-alloys is not trivial due to need of demonstrating reproducible shape memory behaviour which is strongly influenced by the high affinity for oxygen and carbon. O- and C-rich phases as well as the precipitation of Ni-rich  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  occurring by the cooling process from process temperature influence the transformation behaviour. In the present work, each step of the powder metallurgical production-chain is discussed, starting from prealloyed NiTi-powder and ending with functional components. Three innovative applications with high industrial relevance were used for demonstrating the high potential of P/M-technologies:

Orthodontic NiTi-brackets with pseudoelastic properties at body temperature were manufactured by Metal-Injection-Moulding (MIM). Required phase transformation temperatures were adjusted by heat treatment. Fully pronounced shape memory effect was demonstrated using the one way effect. Furthermore it was shown, that blending prealloyed NiTi-powder with elemental Ni or Ti is a promising approach for shifting transformation temperatures as well as reducing the residual porosity after sintering by the formation of an eutectic melt.

NiTi is an attractive material for cavitation resistant coatings considering its clearly pronounced damping behaviour based on its pseudoelastic properties. Cavitation might cause significant wear in technical applications like turbine blades in hydropower plants or pump components. Coating of exposed surfaces by wear resistant materials would be highly attractive for extending lifetime of related systems. A promising powder metallurgical processing route for manufacturing such coatings is Low Pressure Plasma Spraying (LPPS). In the present work, NiTi-layers were produced by LPPS, starting from prealloyed NiTi-powder. Cavitation resistance depending on LPPS parameters, surface treatment and layer thickness was investigated. The study is accompanied by characterization of microstructure and phase transformation behaviour.

Compared to binary NiTi, ternary NiTi-X-alloys differ in phase transformation behavior and can thereby enlarge the application field of shape-memory-alloys. In the case of addition of elemental Nb, broadening of hysteresis between austenitic and martensitic phase transformation temperatures after plastic deformation of the Nb-phase is a well-known effect, which is the key of function of coupling elements already established on the market. In the present study, Nb, W and Ag were blended with prealloyed NiTi-powder and hot isostatic pressing was used for manufacturing NiTi-Nb, NiTi-Ag and NiTi-W-alloys for the production of couplings. Microstructures, interdiffusion phenomena, phase transformation behavior, and impurity contents were investigated aiming on better understanding of the influence of insoluble phases on bulk properties of NiTi-SMAs. Due to its antibacterial properties, NiTi-Ag is furthermore a promising alloy for medical implants. Biocompatibility and toxicity with respect to bacteria were investigated for evaluating the potential of the material for this application.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b> .....	<b>5</b>
2.1	Grundlagen des Formgedächtniseffekts .....	5
2.1.1	Im System NiTi auftretende Phasen .....	10
2.1.2	Ternäre NiTi-X-Legierungen .....	15
2.2	Anwendungsgebiete von NiTi-Legierungen .....	16
2.3	Pulvermetallurgie von NiTi-Legierungen .....	20
2.3.1	Herstellung von NiTi-Pulvern .....	21
2.3.2	Sintertheorie und Sintern von NiTi .....	21
2.3.3	Pulvermetallurgische Formgebungsverfahren .....	25
<b>3</b>	<b>Experimentalteil</b> .....	<b>29</b>
3.1	Ausgangspulver .....	29
3.2	Warmpressen und Metallpulverspritzguss von NiTi-Brackets .....	30
3.2.1	Binderkomponenten und Feedstockaufbereitung .....	31
3.2.2	Warmpressen von Referenzproben .....	33
3.2.3	Herstellung von Brackets über den Metallpulverspritzguss .....	34
3.3	Niederdruckplasmaspritzen von NiTi-Kavitationsschutzschichten .....	39
3.4	Heißisostatisches Pressen zur Herstellung von NiTi-X-Klemmrings .....	41
3.5	Charakterisierungsmethoden .....	42
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>57</b>
4.1	Charakterisierung der Ausgangspulver und grundlegende Sinterstudien .....	57
4.2	Spritzgießen von pseudoelastischen NiTi-Brackets .....	63
4.2.1	Charakterisierung der Bindersysteme .....	63
4.2.2	Herstellung der Brackets aus 316L- und Ti6Al4V-Pulvern .....	68
4.2.3	Übertragung der Ergebnisse auf Brackets aus NiTi .....	73
4.3	Herstellung und Charakterisierung kavitationsresistenter NiTi-Schichten .....	85
4.4	Herstellung und Charakterisierung ternärer NiTi-X-Legierungen .....	94
4.4.1	NiTi-X-Systeme für die Herstellung von Klemmrings .....	97
4.4.2	Biologische Untersuchungen an ternären NiTi-X-Legierungen .....	122
<b>5</b>	<b>Bewertung der P/M-Methoden aus industrieller Sicht</b> .....	<b>125</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>132</b>

## Abkürzungen

A <sub>F</sub>	Austenit-End-Temperatur, Austenite-Finish
Ag	Silber
A <sub>P</sub>	Austenit-Peak-Temperatur, Austenite-Peak
A <sub>S</sub>	Austenit-Start-Temperatur, Austenite-Start
at. %	Atomprozent
B19	Orthorombische Zwischenphase von NiTi
B19'	Monokline Tieftemperaturphase von NiTi
B2	kubische Hochtemperaturphase von NiTi
C	Kohlenstoff
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung, chemical vapour deposition
d <sub>10</sub> , d <sub>50</sub> , d <sub>90</sub>	Partikelgröße, bei der 10 vol.%, 50 vol.% bzw. 90 vol.% aller Partikel kleiner als der jeweilig angegebene Wert sind
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, differential scanning calorimetry
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FGE	Formgedächtniseffekt
FGL	Formgedächtnislegierung
FIB	Fokussierter Ionenstrahl, Focused ion beam
FZJ	Forschungszentrum Jülich
G	Gibbs'sche freie Enthalpie
HDH	Hydrierung/Mahlen/Dehydrierung, Hydration-Dehydration-Hydration
HIP	Heißisostatisches Pressen
hMSCs	humane mesenchymale Stammzellen
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
LPPS	Niederdruckplasmaspritzen, Low-Pressure-Plasma-Spraying
M <sub>D</sub>	maximale Grenztemperatur, bis zu der Martensit spannungsinduziert erzeugt werden kann
M <sub>F</sub>	Martensit-End-Temperatur, Martensite-Finish
MIM	Metallpulverspritzguss, Metal-Injection-Moulding
M <sub>P</sub>	Martensit-Peak-Temperatur, Martensite-Peak
M <sub>S</sub>	Martensit-Start-Temperatur, Martensite-Start
n	Beugungsordnung
Nb	Niob
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
PE	Polyethylen
PM	Pulvermetallurgie
REM	Rasterelektronenmikroskop
R-Phase	Trigonale Zwischenphase bei der Phasenumwandlung von NiTi

RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SFB 459	Sonderforschungsbereich 459
SLM	Selektives Laserschmelzen, Selective-Laser-Melting
slpm	Standard Liter pro Minute
$T_0$	Thermodynamische Gleichgewichtstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
Ti	Titan
$T_m$	Schmelztemperatur [K]
vol.%	Volumenprozent
VPS	Vakuum-Plasma-Spritzen
W	Wolfram
WP	Warmpressen
wt.%	Gewichtsprozent
XRD	Röntgenbeugung
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung
$\alpha$	Austenit
$\beta$	Martensit
$\eta$	Viskosität [Pa·s]
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\rho$	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Funktionsbauteile aus Formgedächtnislegierungen (FGL) besitzen die Fähigkeit, sich nach einer vorausgegangenen Verformung an ihre vorherige Gestalt zu „erinnern“ und diese anschließend wieder einzunehmen. Die Rückverformung kann dabei sowohl temperaturinduziert als auch durch die Rücknahme einer für den Verformungsprozess aufgebrauchten mechanischen Spannung ausgelöst werden. Dehnungen bis zu 8 % können so reversibel aufgenommen werden, ohne dass plastische und somit bleibende Verformung auftritt [1]. Der temperaturinduzierte Effekt findet für eine Vielzahl thermisch gesteuerter Aktoranwendungen Verwendung. Auch der spannungsinduzierte Effekt ist aufgrund der im Vergleich zu konventionellen metallischen Werkstoffen extrem hohen Dehnbarkeit der Legierung technologisch von großem Interesse. Die hohe Energiedichte der auch „Smart Materials“ genannten Formgedächtniswerkstoffe ermöglicht es, Funktionsbauteile auf engem Bauraum zu realisieren, die mit herkömmlichen Materialien sonst nicht umgesetzt werden können.

Die Entwicklung der Formgedächtnislegierungen reicht in die 1930er Jahre zurück. Damals beobachteten Chang und Read Gestaltänderungen in einer Gold-Kadmium Legierung [2]. In den folgenden Jahren wurde eine Vielzahl weiterer Formgedächtnislegierungen entdeckt. Neben den metallischen Systemen konnten auch bei Keramiken [3] oder Polymeren [1] Formgedächtniseffekte nachgewiesen werden, die sich allerdings im Wirkmechanismus von dem der Metalle grundlegend unterscheiden.

Der im Jahre 1961 entdeckte Formgedächtniseffekt bei der Legierung Nickel-Titan (NiTi) [4] ist heute wegen seiner hohen Effektgröße von größter technischer Relevanz. Die auch unter der Bezeichnung Nitinol [5] bekannte intermetallische Phase weist neben ihrer besonderen Fähigkeit, Dehnungen reversibel bis 8 % aufnehmen zu können, gleichzeitig eine hohe Festigkeit, hervorragende Korrosionsbeständigkeit und gute Biokompatibilität auf. Somit ist NiTi heute trotz hoher Materialkosten insbesondere für spezielle Anwendungen mit großer Wertschöpfung in der Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrt sowie im Bereich der Medizintechnik ein verbreiteter Funktionswerkstoff.

Bei der klassischen Verarbeitung wird die Legierung schmelzmetallurgisch hergestellt und anschließend nach konventionellen Verfahren der Warm- und Kaltumformung zu Draht, Blech oder Rohr verarbeitet. Die Halbzeuge werden anschließend zum Erreichen der Endgeometrie spanend prozessiert. Die mechanische Bearbeitung ist aufgrund des Formgedächtniseffekts mit hohem Werkzeugverschleiß und erheblichen Kosten verbunden. Pulvermetallurgische Herstellungsverfahren bieten im Gegensatz zur Schmelzmetallurgie den Vorteil der endkonturnahen Fertigung auch komplexer Bauteilgeometrien und sind daher trotz zusätzlich benötigter Prozessschritte eine attraktive Alternative zu konventionellen Verfahren.

Die pulvermetallurgische Verarbeitung von NiTi wird in der Literatur seit den frühen 1980er Jahren beschrieben [6-13]. Häufig werden als Ausgangsmaterialien Nickel- und Titan-Elementpulver verwendet, vereinzelt wird auch vorlegiertes NiTi-Pulver genutzt. Arbeiten zur

endkonturnahen Fertigung von PM-Bauteilen aus NiTi-Legierungen sind in der Literatur kaum zu finden [14].

Das Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich hat den pulvermetallurgischen Ansatz aufgegriffen und forscht seit mehr als 10 Jahren an Legierungen auf NiTi-Basis. Im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Sonderforschungsbereichs Formgedächtnistechnik (SFB 459), der in den Jahren von 1999 bis 2011 an der Ruhr-Universität Bochum eingerichtet war, wurde am Beispiel von funktionellen Prototypen das Potenzial der PM-Methoden verdeutlicht. Fußklammern für chirurgische Anwendungen, Klemmhülsen als Rohrverbindungselemente, Zugproben, und poröses NiTi für biomedizinische Anwendungen wurden am Institut hergestellt, um die Machbarkeit der pulvermetallurgischen Verfahren zu demonstrieren [15-18]. Wegen einer deutlich besseren Reproduzierbarkeit lag der Fokus der Arbeiten auf der Verwendung von vorlegiertem Pulver.

Um den Übergang der wissenschaftlichen Erkenntnisse in die technische Anwendung zu fördern, wurde im SFB 459 das Transferprojekt T1 eingerichtet. Ziel des Projektes war die Bewertung der gesamten P/M-Technologie bzgl. der industriellen Umsetzbarkeit von der NiTi-Pulverherstellung bis hin zum fertigen Bauteil. Im Rahmen dieser Bewertung sollte ein komplexes Demonstrationsbauteil über den Metallpulverspritzguss (Metal-Injection-Moulding, MIM) gefertigt werden. Ein solches Bauteil wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit im Kontext einer Anfrage des Industriepartners Memry GmbH realisiert. Ziel war dabei die Herstellung orthodontischer NiTi-Brackets mit bei Körpertemperatur pseudoelastischem Materialverhalten, die für die Korrektur von Gebissfehlstellungen eingesetzt werden sollen.

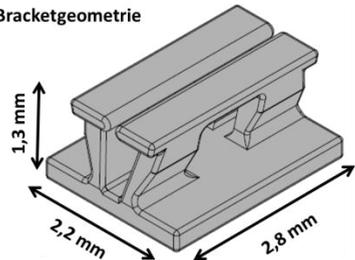
Da die Kosten der benötigten feinen NiTi-Pulver mit der geforderten Reinheit hoch sind, ist eine effiziente Nutzung der eingesetzten Ausgangsstoffe und ein geringer Materialverlust bei der Prozessierung von NiTi aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten unabdingbar. Der bei der Pulververdüsung anfallende Grobanteil des Pulvers kann für den Metallpulverspritzguss nicht genutzt werden. Um Anwendungsgebiete für das gröbere Pulver aufzuzeigen, wurden Verschleißschutzschichten über Niederdruckplasmaspritzen (LPPS) und Rohrverbindungshülsen aus ternären NiTi-X-Legierungen über das HIP-Verfahren hergestellt. Bei letzteren sollte die Zugabe des dritten Elements die Einstellung einer großen Temperaturhysterese gewährleisten, die für Klemmhülsen unabdingbar ist.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Themenbereiche sind zum Großteil im SFB 459 „Formgedächtnistechnik“ verankert. Eine abschließende Bewertung der vorgestellten Verfahren bzgl. des industriellen Potenzials, in die auch Diskussionen mit an der Technologie interessierten Firmen (Memry GmbH, Viega GmbH & Co.KG, Voith Hydro GmbH & Co. KG) einfließen, runden die Arbeit ab. Die Schwerpunkte der behandelten Themengebiete sind im Folgenden zusammengefasst:

## Themengebiet 1

Am Beispiel von Brackets für zahnmedizinische Anwendungen sollte gezeigt werden, dass das Verfahren des Metallpulverspritzgusses geeignet ist, um auch komplex geformte NiTi-Funktionsbauteile unter industriellen Randbedingungen mit ausreichender Maßhaltigkeit und definierten Formgedächtniseigenschaften herzustellen. Die Bracketgeometrie wurde in Form einer technischen Zeichnung durch die Fa. Memry GmbH vorgegeben. Ziel war es, die Umwandlungstemperaturen reproduzierbar so zu justieren, dass pseudoelastisches Werkstoffverhalten bei Körpertemperatur (37 °C) gewährleistet ist. Brackets sind typische Micro-MIM-Bauteile, die üblicherweise aus dem Edelstahl 316L hergestellt werden. Während 316L-Pulver in den vorzugsweise genutzten feinen Partikelgrößen ( $d_{90} < 5 \mu\text{m}$ ) auf dem Markt etabliert ist, sind dermaßen feine NiTi-Pulver noch nicht erhältlich. Die Verwendung gröberen Pulvers erschwert jedoch in hohem Maße bei der Formgebung das Spritzen feiner Strukturen, verändert die Rheologie des Feedstocks und beeinflusst das Sinterverhalten. Ein zu lösendes Problem ist weiterhin die zum Teil erheblich schwankende Reinheit der einzelnen Pulverchargen. Da der Verunreinigungsgehalt auf das Phasenumwandungsverhalten und damit auf den Formgedächtniseffekt einwirkt, müssen die entsprechenden Einflüsse berücksichtigt oder durch Wärmebehandlungen kompensiert werden.

Bracketgeometrie



## Themengebiet 2

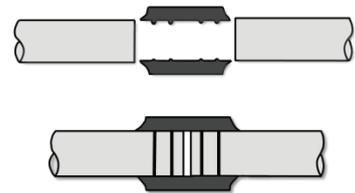
Über den Prozess des Niederdruckplasmaspritzens (LPPS) ist es möglich, funktionelle pseudoelastische Verschleißschutzschichten mit Dicken im Bereich einiger 100  $\mu\text{m}$  abzuscheiden. Hierfür eignet sich der Grobanteil des Pulvers, der für den Metallpulverspritzguss nicht verwendet werden kann. Ein Anwendungsbeispiel derartiger Schichten ist die Herstellung kavitationsbeständiger Oberflächen, die die Standzeit von beispielsweise Pumpenkomponenten oder Turbinenschaufeln in Wasserkraftwerken verlängern können. In Zusammenarbeit mit Projektpartnern der Ruhr-Universität Bochum werden derartige Funktionsbeschichtungen entwickelt. Ziel ist es, durch die Optimierung der Spritzparameter, der Oberflächenbeschaffenheit und der Schichtdicke eine möglichst hohe Kavitationsresistenz zu erreichen. Können Lebensdauer und Wartungsintervalle der Bauteile ausreichend verlängert werden, sind derartige Beschichtungen trotz hoher Material- und Prozesskosten wirtschaftlich interessant.



### Themengebiet 3

Der dritte Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Pulvermetallurgie ternärer NiTi-X-Legierungen. Hier wurden die Systeme NiTi-Nb, NiTi-Ag und NiTi-W näher betrachtet. NiTi-Nb ist bekannt für seine ausgeprägte Umwandlungshysterese, die den Werkstoff für die Anwendung als Verbindungselement attraktiv macht. Schmelzmetallurgisch hergestellte Verbindungselemente aus NiTi-Nb sind bereits auf dem Markt erhältlich und weisen sich durch einfache Montage und zuverlässige Klemmkraft aus. In der vorliegenden Arbeit wurde Niob durch Silber bzw. durch Wolfram ersetzt. Beide Elemente sind im Gegensatz zu Niob in der NiTi-Matrix nahezu unlöslich. Ziel war es, den Einfluss der in der Matrix eingebetteten Elemente ohne störendes Diffusionsverhalten näher zu betrachten. Sowohl NiTi-Ag als auch NiTi-W sind aufgrund großer Schmelzpunktunterschiede verglichen mit der NiTi-Matrix nur schwer schmelzmetallurgisch herstellbar und daher für die Pulvermetallurgie besonders attraktiv. Um den Einfluss der nicht löslichen Phase auf die mechanischen Eigenschaften, das Phasenumwandlungsverhalten und die Mikrostrukturen der Legierungen zu untersuchen, wurden die oben genannten Systeme durch heißisostatisches Pressen hergestellt und entsprechend charakterisiert. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden im Anschluss am Beispiel einer Klemmhülse auf ein konkretes Bauteil mit hoher industrieller Relevanz übertragen.

**Klemmverbindung aus NiTi-Nb**



Das System NiTi-Ag ist aufgrund der antibakteriellen Wirkung des Silbers [19] auch für biomedizinische Anwendungen von großem Interesse. Zur Abschätzung der Biokompatibilität gegenüber körpereigenen Zellen, und um die Wirkung des Silbers auf bakterielle Erreger zu überprüfen, wurden Zellkulturversuche und Keimttests am Klinikum Bergmannsheil in Bochum durchgeführt. Als Referenzmaterial kamen NiTi-Nb, binäres NiTi und das für seine hervorragende Biokompatibilität bekannte Titan zum Einsatz.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Grundlagen des Formgedächtniseffekts

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, wurde für eine Vielzahl von metallischen Werkstoffen der Formgedächtniseffekt nachgewiesen. **Tabelle 2.1** fasst die wesentlichen Legierungssysteme zusammen. Das Formgedächtnisverhalten basiert auf einer diffusionslosen reversiblen martensitischen Phasenumwandlung, die sowohl spannungs- als auch temperaturinduziert ablaufen kann. Die Umwandlung entsteht durch Schervorgänge im Kristallsystem, bei denen eine Hochtemperaturphase (Austenit) in eine Niedrigtemperaturphase (Martensit) übergeht. Entscheidend ist weiterhin eine vernachlässigbare Gitterfehlpassung. So findet beispielsweise bei Stahl aufgrund großer Volumenunterschiede zwischen Austenit und Martensit und damit stark ausgeprägter Gitterfehlpassung eine nicht reversible plastische Verformung anstelle des Formgedächtniseffekts statt.

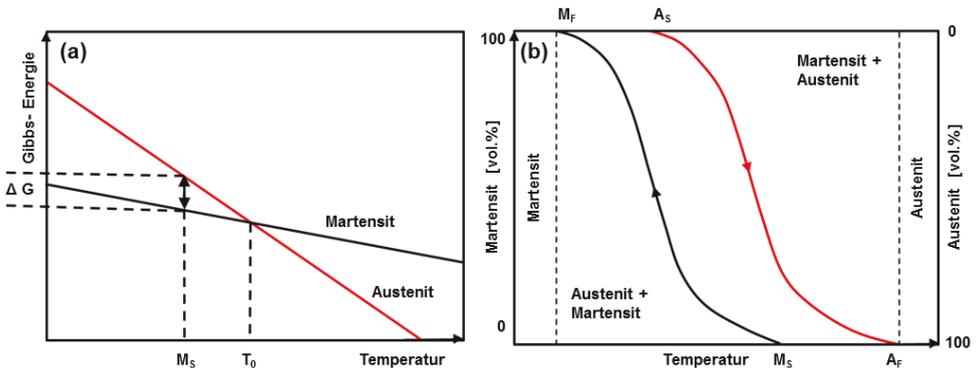
**Tabelle 2.1:** Verschiedene Legierungssysteme, die den Formgedächtniseffekt aufweisen. Nickel-Titan ist aufgrund der hohen Effektgröße für die technische Anwendung besonders interessant [20].

Legierung	Zusammensetzung	Transformationstemperaturen [°C]	Hysteresebreite [°C]
AgCd	44-49 at.% Cd	-190 bis -50	15
AuCd	46-50 wt.% Cd	30 bis 100	15
CuAlNi	14-14,5 wt.% Al, 3-4,5 wt.% Ni	-140 bis 100	35
CuSn	15 at.% Sn	-120 bis 30	-
CuZn	38,5 -41,5 wt.% Zn	-180 bis -10	10
CuZnSi	1-3 wt.%	-180 bis 200	10
CuZnSn	1-3 wt.%	-180 bis 200	10
CuZnAl	1-3 wt.%	-180 bis 200	10
InTi	18-23 at.% Ti	60 bis 129	4
NiAl	36-38 at.% Al	-180 bis 100	10
<b>NiTi</b>	<b>49-51 at.% Ni</b>	<b>-50 bis 110</b>	<b>30</b>
FePt	25 at.% Pt	-130	4
FeMnSi	32 wt.% Mn, 6 wt.% Si	-200 bis 150	100
MnCu	5-35 at.% Cu	-250 bis 180	25

Die Entstehung des Martensitkristalls bei der Phasenumwandlung erfolgt durch heterogene Keimbildung bevorzugt an Phasengrenzen, Korngrenzen, Stapelfehlern und Ausscheidungen. **Abbildung 2.1a** zeigt die Temperaturabhängigkeit der beiden Kristallstrukturen von der Gibbs'schen freien Enthalpie  $G$ . Jedes System ist bestrebt, den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen und die Gibbs'sche freie Enthalpie somit so gering wie möglich zu halten. Bei hohen Temperaturen ist die  $\beta$ -Phase (Austenit) im Werkstoffgefüge energetisch günstiger gelegen und daher ausschließlich anzutreffen. Sinken die Temperaturen ab, wird der energetische Vorteil gegenüber der Tieftemperaturphase  $\alpha$  (Martensit) immer geringer, bis schließlich

beide Phasen bei der Temperatur  $T_0$  im Gleichgewicht stehen. Bei einer weiteren Temperaturabsenkung liegt schließlich der Martensit energetisch günstiger vor.

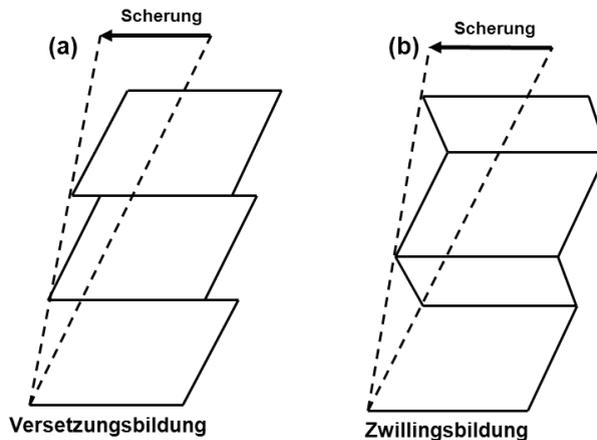
Die Umwandlung findet nicht bei  $T_0$ , sondern erst nach einer Unterkühlung  $\Delta T$  statt, da Keimbildungsenergie und elastische Verzerrungsenergie kompensiert werden müssen [1]. Die zugehörige Temperatur wird Martensit-Start-Temperatur ( $M_S$ ) genannt. Beim Aufheizvorgang findet schließlich die Rückumwandlung in den Austenit statt. Die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten sind dieselben, jedoch erfolgt auch hier die Umwandlung nicht bei der Gleichgewichtstemperatur  $T_0$ , sondern um  $\Delta T$  verschoben. Die dadurch bedingte Hysterese ist auf innere Reibung bei der Verschiebung der Austenit-Martensit-Grenzflächen und auf plastische Deformation zurückzuführen. Letztere soll bei idealer thermoelastischer Martensitbildung nicht auftreten, ist aber in realen Systemen nicht ganz vermeidbar. **Abbildung 2.1b** verdeutlicht noch einmal die vorliegenden Volumenanteile von Martensit und Austenit bei temperaturbedingter Phasenumwandlung. Die dort eingezeichneten Werte  $A_S$  (Austenit-Start),  $A_F$  (Austenit-Finish),  $M_S$  (Martensit-Start) und  $M_F$  (Martensit-Finish), also die Temperaturen, bei denen eine Kristallumwandlung jeweils beginnt bzw. vollständig abgeschlossen ist, sind für die Charakterisierung der Legierungen von großer Bedeutung, da sie in der technischen Anwendung den Betriebspunkt des Formgedächtniseffektes bestimmen.



**Abbildung 2.1:** Temperaturabhängigkeit der freien Gibb'schen Enthalpie von der Tieftemperaturphase Martensit und der Hochtemperaturphase Austenit. Die Phasenumwandlung vom Austenit in den Martensit beginnt nach einer Unterkühlung  $\Delta T$  bei der Martensit-Start-Temperatur  $M_S$  (a). Zusammenhang der für FGL-Legierungen charakteristischen Umwandlungstemperaturen und der Volumenanteile der beteiligten Phasen nach [21] (b).

Wie zuvor beschrieben, basiert die Formumwandlung bei metallischen Formgedächtnismaterialien auf einer diffusionslosen Gitterumwandlung vom Austenit in den Martensit, die sowohl durch Temperaturänderungen als auch durch mechanische Spannungen induziert werden kann. Voraussetzungen sind mehrere gleichberechtigte Schersysteme innerhalb des Kristallgitters. Ist der Energiebedarf für die Scherung niedriger als der Energiebedarf für Versetzungsgleiten und damit plastischer Verformung, können günstig orientierte Schersysteme durch Einwirkung äußerer Kräfte aktiviert werden. Bei dem während dieses Vorgangs ablaufenden Scherprozess entstehen mechanische Spannungen, die grundsätzlich entweder durch Versetzungsbildung oder durch Zwillingsbildung abgebaut werden können. Während die Ent-

stehung von Versetzungen zur unwiederbringlichen plastischen Verformung des Materials führt, ist die Bildung von Martensitzwillingen für die Formgedächtniseffekte relevant, indem entstehende Spannungen minimiert werden, bevor Versetzungsgleiten einsetzt. Zwillingsbildung ist in diesem Fall für die Legierung energetisch günstiger, da die martensitischen Grenzflächen untereinander leicht beweglich sind. Bei der Entstehung von Martensitzwillingen werden Atome parallel zu der durch den Kristalltyp festgelegten ZwillingsEbene verschoben. Im Gegensatz zu Versetzungsbewegungen wechseln sie dabei nicht ihren Nachbarn, die Kohärenz des Gitters bleibt also erhalten (**Abbildung 2.2**). Nach der Umwandlung setzt sich das Material aus vielen Martensit-Kristallen der möglichen Varianten zusammen. Diese Tatsache ist für den Formgedächtniseffekt von elementarer Bedeutung.

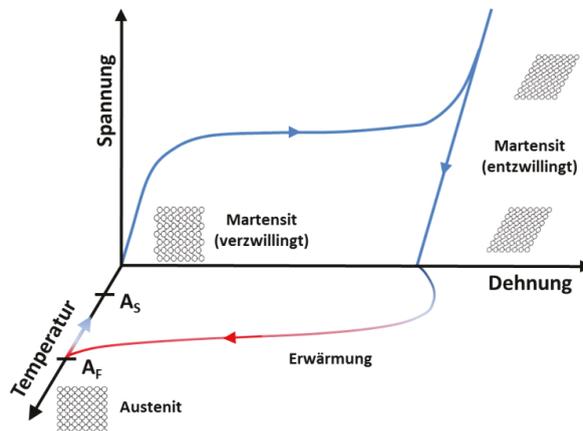


**Abbildung 2.2:** Entstehung von Verformungen durch die Bildung irreversibler Versetzungen (a) und durch für die Formgedächtniseffekte relevante reversible Zwillingsbildung (b) nach [22]

### *Der Einweg-Effekt*

Bauteile die den Einweg-Effekt aufweisen, liegen bei niedrigen Temperaturen zunächst in ihrer martensitischen Phase vor, sind somit sehr duktil und können einfach verformt werden. Bei einer Temperaturerhöhung wandeln sie in ihre austenitische Phase um. Dabei nehmen sie wieder ihre ursprüngliche Gestalt an. Wird dieser Formrückgang unterdrückt, können erhebliche Kräfte entwickelt werden. Anwendungsbeispiele sind Aktoren in der Automobilindustrie, funktionelle Implantate in der Medizintechnik oder FGL-gesteuerte Ventile in Hydraulikpumpen. Auch die in dieser Arbeit hergestellten Prototypen eines Rohrverbindungselements beruhen auf dem Einweg-Formgedächtnisverhalten. Die Abläufe des Effekts sind in **Abbildung 2.3** abgebildet. Der Werkstoff befindet sich zunächst in der Tieftemperaturphase unterhalb der Austenit-Start-Temperatur  $A_S$ , also vollständig in der zuvor beschriebenen verzwilligten Martensit-Struktur. Wird er nun gedehnt, können günstig zur Spannungsrichtung gelegene Martensitkristalle wieder entzwilligen, da die dazu erforderliche Spannung niedriger ist als die konventionelle Streckgrenze des Werkstoffs, bei der Versetzungsbildung einsetzt. In der Spannungs-Dehnungskurve entsteht ein Plateau; bei zunehmender Dehnung

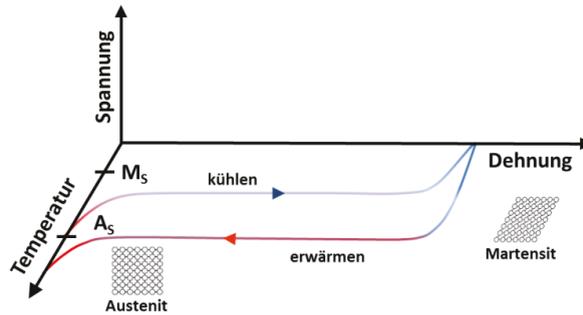
bleibt die Spannung konstant bis keine Entzwillung mehr erfolgen kann. Wird weiter gedehnt, kommt es wie bei konventionellen Werkstoffen zu elastischem Verhalten mit anschließender plastischer Verformung. Bei Vermeidung des plastischen Bereichs kann eine Deformation von bis zu 8 % [23] erreicht werden, die alleine auf Entzwillung beruht und somit reversibel ist. Steigt die Temperatur nun auf Werte größer  $A_S$  an, bildet sich der entzwilligte Martensit zurück und es entsteht die austenitische Kristallstruktur. Dabei verschwindet die pseudoplastische Dehnung und das Material kehrt in seinen Ausgangszustand zurück.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des Einweg-Effekts nach [1]. Der im martensitischen Zustand verformte Werkstoff nimmt beim Erhitzen wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

### Der Zweibege-Effekt

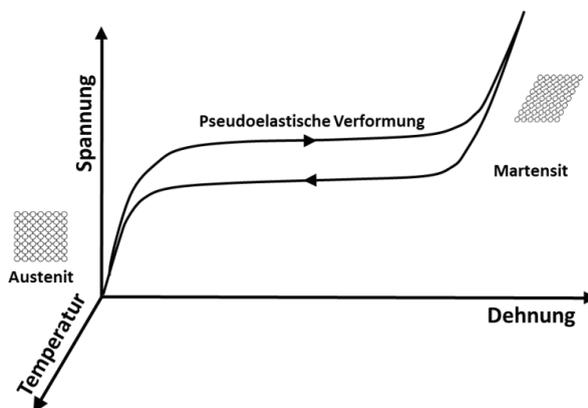
Beim Zweibege-Effekt findet nicht nur in der Erwärmungsphase, sondern auch beim Abkühlen eine gezielte Formänderung statt (**Abbildung 2.4**). Die Bauteilform wird also allein durch Temperaturänderungen beliebig oft verändert. Dazu muss der Werkstoff zunächst „trainiert“ werden. Dies geschieht durch das Einbringen von intrinsischen Spannungsfeldern, zum Beispiel durch mehrfaches Verformen und dem dadurch verursachten Einbringen eines Versetzungsnetzwerkes. Auch das gezielte Erzeugen von orientierten Ausscheidungen durch Wärmebehandlungen unter anliegender mechanischer Spannung kann zum „Trainieren“ der Legierung genutzt werden. Das Wachstum bestimmter Martensit-Varianten wird begünstigt und somit findet auch beim Abkühlvorgang eine gezielte Formänderung statt. Das Material kann sich also an zwei Formen, eine bei hoher und eine bei niedriger Temperatur, „erinnern“. Da die Formänderung beim Abkühlen nur auf einer Vorzugsform des Martensits basiert, findet sie nur statt, wenn keine äußeren Kräfte entgegen wirken. Solche Bauelemente sind daher beim Abkühlen nicht in der Lage, Arbeit zu verrichten.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des Zweibege-Effekts nach [1]. Die Formänderung des Werkstoffs wird ausschließlich über Temperaturänderungen gesteuert.

### Die Pseudoelastizität

Beim Pseudoelastischen Effekt kann das Bauteil stark gedehnt werden, ohne dass eine bleibende Verformung eintritt (**Abbildung 2.5**). Sobald die Spannung nachlässt, nimmt der Werkstoff wieder seine ursprüngliche Form ein. Eine Temperaturänderung ist dabei nicht nötig. Pseudoelastische Anwendungen lassen sich besonders im Bereich der Medizintechnik finden. Hier werden sie beispielsweise für Stents oder Exstirpationsnadeln bei Wurzelkanalbehandlungen eingesetzt, bei denen herkömmliche Werkstoffe brechen würden. Auch bei den in dieser Arbeit über Metallpulverspritzgießen hergestellten Brackets für zahnmedizinische Anwendungen ist Pseudoelastizität gefordert.

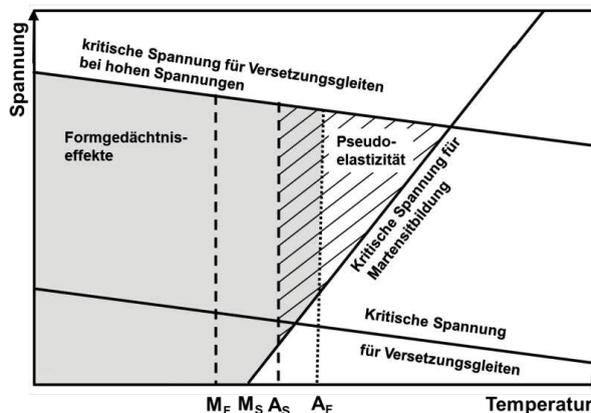


**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Pseudoelastizität nach [1]. Die Verformung des zunächst austenitischen Werkstoffs beruht auf spannungsinduzierter Martensit-Bildung.

Um den pseudoelastischen Effekt zu erzielen, muss sich der Werkstoff vor dem Aufbringen einer Spannung im austenitischen Zustand ( $T > A_F$ ) befinden. Wird er nun gedehnt, kann der Martensit spannungsinduziert entstehen, ohne dass eine Temperaturabsenkung nötig ist. Hierbei werden hohe Dehnungen ohne plastische Verformung übertragen. Bei einem Nachlassen der Spannung bleibt der Martensit jedoch nicht stabil, da der Austenit im vorliegenden Temperaturbereich energetisch günstiger liegt. Der Werkstoff kehrt hysteresenbehaftet in seine alte

Form zurück. Beim Durchlaufen dieses Zyklus wird ein großer Energiebetrag dissipiert, wodurch das hervorragende Dämpfungsvermögen im pseudoelastischen Bereich erklärt werden kann. Oberhalb einer Grenztemperatur  $M_D$  kann Martensit nicht mehr spannungsinduziert erzeugt werden. Die benötigten Energien für die Umwandlung sind in diesem Fall höher als die für plastische Verformung. Der Werkstoff zeigt dann konventionelles Werkstoffverhalten und verformt sich nach einem geringen elastischen Anteil plastisch.

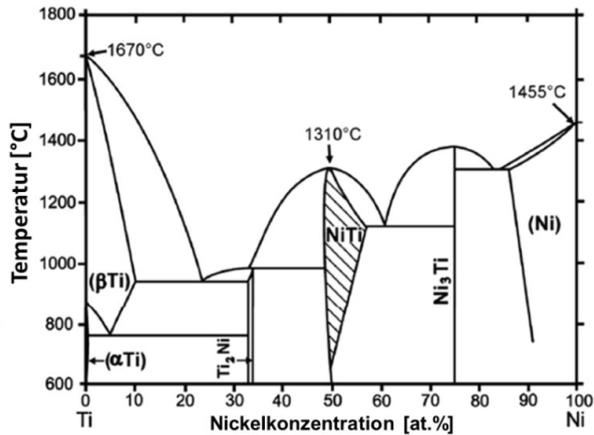
In ein und derselben Legierung können, wie in **Abbildung 2.6** gezeigt, jeweils abhängig von der Umgebungstemperatur und dem vorliegenden Spannungszustand alle drei beschriebenen Effekte auftreten. Bei welcher Temperatur der Werkstoff schließlich umwandelt, ist ausschlaggebend für den Effekt und somit für das gewünschte Anwendungsgebiet von entscheidender Bedeutung. Bei NiTi hängen die Phasenumwandlungstemperaturen in erster Linie vom exakten Ni:Ti-Verhältnis ab. Für ein genaueres Verständnis ist es daher notwendig, das Legierungssystem und seine möglichen Phasenzusammensetzungen näher zu betrachten.



**Abbildung 2.6:** In einer Formgedächtnislegierung auftretende Effekte in Abhängigkeit der Temperatur und des Spannungszustandes nach [24]

### 2.1.1 Im System NiTi auftretende Phasen

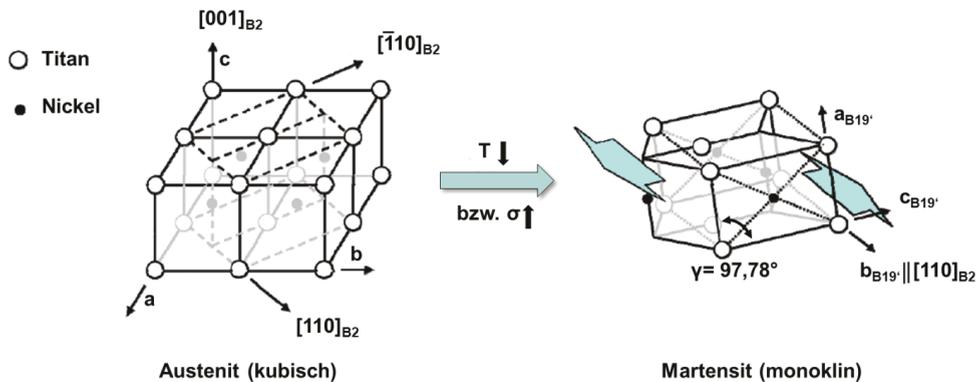
Das in **Abbildung 2.7** gezeigte NiTi-Phasendiagramm weist die drei intermetallischen Phasen  $Ti_2Ni$ , NiTi und  $Ni_3Ti$  auf. Die schraffierte NiTi-Phase mit einem Atomverhältnis von 1:1 zeigt die zuvor beschriebenen Formgedächtniseigenschaften, die die Legierung technologisch so interessant machen. Die anderen beiden genannten Phasen können in Form von Ausscheidungen in der NiTi-Matrix auftreten und beeinflussen das Werkstoffverhalten elementar.



**Abbildung 2.7:** Phasendiagramm des Systems NiTi [25, 26]. Der schraffierte Bereich zeigt die für technische Anwendungen interessante intermetallische NiTi-Phase.

### Die NiTi-Phase

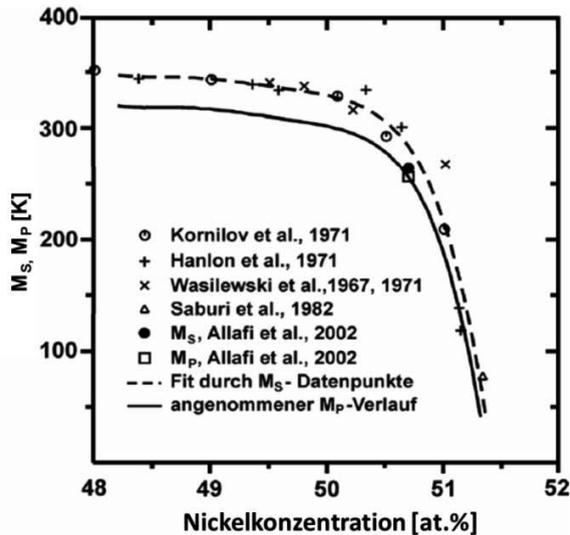
Die NiTi-Phase existiert entsprechend dem Phasendiagramm nur in einem schmalen Bereich in Abwesenheit anderer Phasen unter Gleichgewichtstemperaturen. Dieser Bereich wird bei abnehmenden Temperaturen ab 1118 °C immer kleiner [27]. Durch Erhitzen bis zum Homogenitätsbereich mit anschließendem Abschreckvorgang ist es möglich, die hier vorliegende Überstöchiometrie der Ni-Atome einzufrieren; die NiTi-Phase liegt also bei Raumtemperatur metastabil vor. **Abbildung 2.8** zeigt den für das Formgedächtnisverhalten verantwortlichen Verlauf der auftretenden martensitischen Umwandlung.



**Abbildung 2.8:** Änderung des Kristallgitters während der Phasenumwandlungen bei NiTi nach [28]. Die Scherung kann entweder durch mechanische Spannungen oder durch absinkende Temperaturen induziert werden.

Ausgehend vom kubisch raumzentrierten Austenit mit der kristallografischen Gittermodifikation B2 findet durch ein Absenken der Temperatur oder durch das Anlegen einer mechanischen Spannung der Übergang in den monoklinen Martensit statt [27-30]. Für diesen Vorgang gibt es je nach Scherungsrichtung 24 mögliche Varianten, die sich hinsichtlich ihrer Umwand-

lungsspannungen und -dehnungen unterscheiden [31]. Temperaturhysterese und Temperaturbereich, bei dem die Phasenumwandlung stattfindet, werden durch innere Reibung beeinflusst. Diese Reibung entsteht beim Durchlaufen der martensitischen Transformationsfront durch den Werkstoff und ist auf Defekte im Kristallgitter zurückzuführen. Ausscheidungen von Sekundärphasen, eine Überstöchiometrie des Ni-Gehalts in der NiTi-Phase sowie eine Induzierung von Gitterdefekten aufgrund leichter Fehlpassungen zwischen Austenit und Martensit stellen solche Defekte dar. Bei einer Legierungszusammensetzung mit überstöchiometrischem Ni-Gehalt sind die Phasenumwandlungstemperaturen demnach sehr stark von der exakten Nickelkonzentration abhängig; sie fallen mit mehr als 100 K pro at.% Ni kontinuierlich ab (**Abbildung 2.9**). Der Nickelüberschuss erleichtert aus thermodynamischer Sicht die Scherung des kubisch raumzentrierten Austenitgitters und die  $M_S$ -Temperaturen sinken folglich ab [27, 32, 33]. Bei einer Unterstöchiometrie der Ni-Atome sind die Umwandlungstemperaturen hingegen nahezu unabhängig von der Ni-Konzentration. Dieses Werkstoffverhalten ermöglicht zum einen durch die Wahl der Legierungszusammensetzung eine Einstellung der gewünschten Umwandlungstemperaturen, macht das System durch auftretende Fremdphasen auf der anderen Seite aber auch sehr anfällig hinsichtlich eines Verschiebens der Phasenumwandlung in andere Temperaturbereiche. Die Entstehung der Fremdphasen kann durch Entmischung auftreten, wenn die Legierung sich nicht mehr im Homogenitätsbereich der NiTi-Phase befindet. Sind die Phasen Ni- oder Ti-reich, verändern sie die exakte Zusammensetzung der NiTi-Matrix, indem ihr entweder Nickel oder Titan entzogen wird. Folglich verschieben sich die Temperaturen gemäß **Abbildung 2.9** zu höheren oder tieferen Werten hin.

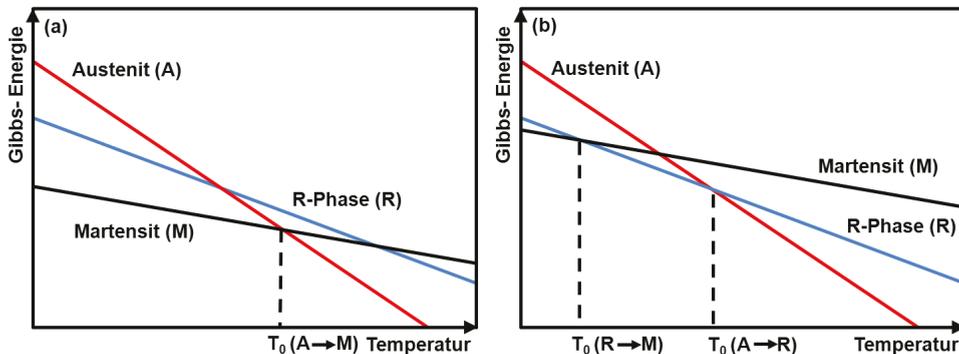


**Abbildung 2.9:** Einfluss des Ni-Gehalts auf die Phasenumwandlungstemperaturen  $M_S$  und  $M_P$  [27]

## Thermodynamik der R-Phasenumwandlung

In der Regel erfolgt die martensitische Umwandlung beim Abkühlvorgang direkt vom Austenit in den Martensit. Benötigt die Transformation jedoch eine große Unterkühlung für die Keimbildung und zur Kompensation der Verzerrungsenergie, so kann die Umwandlung über einen Zwischenschritt, die sogenannte R-Phase, erfolgen [27, 30, 34-36]. Sie tritt ins Besondere nach einer Wärmebehandlung oder bei undefinierten Abkühlgeschwindigkeiten auf, kann aber auch durch mehrmaliges Zyklieren durch den martensitischen Phasenübergang, Zulegiere von Elementen wie z.B. Eisen, oder durch plastische Deformation aktiviert werden [37]. All diese Vorgänge erzeugen Eigenspannungen im Material. Die bei der Umwandlung stattfindende Transformationsverzerrung wird dadurch sowohl für die martensitische Umwandlung als auch für die R-Phasenumwandlung erschwert. Die Geraden der freien Energie sind in beiden Fällen, wie in **Abbildung 2.10** ersichtlich, nach oben verschoben, jedoch für den Martensit wegen der höheren Umwandlungsdehnungen stärker als das bei der R-Phase der Fall ist. Letztere benötigt daher aufgrund geringerer Umwandlungsdehnungen eine niedrigere Aktivierungsenergie und bildet sich aus, bevor dann schließlich der martensitische Phasenübergang folgt.

Die Formgedächtniseigenschaften sind bei der R-Phase um eine Größenordnung kleiner als die der martensitischen Umwandlung. Wegen ihrer nur gering ausgeprägten Hysterese [38] ist sie trotzdem technologisch interessant. Ein Anwendungsbeispiel sind Schaltelemente, bei denen die Schalttemperaturen beim Abkühlvorgang und beim Heizen sehr nahe beieinander liegen.

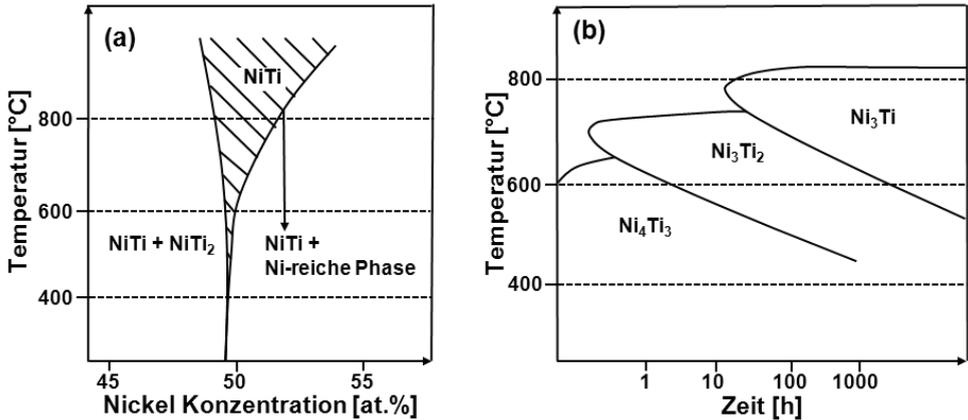


**Abbildung 2.10:** Qualitative Abhängigkeit der freien Energien von Austenit, R-Phase und Martensit im lösungsgeglühten Zustand (a) und nach Einbringen von Eigenspannungen (b)

## Die Ausscheidung $Ni_3Ti$ und ihre metastabilen Vorstufen $Ni_3Ti_2$ und $Ni_4Ti_3$

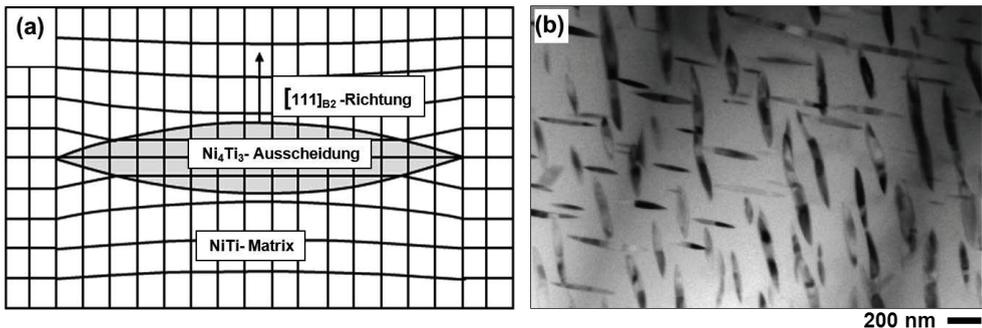
Auf der technologisch besonders interessanten Ni-reichen Seite des Phasendiagramms kommt es bei Ni-Konzentrationen oberhalb von 50,5 at.% zur Ausscheidung der thermodynamisch stabilen Phase  $Ni_3Ti$ . Wie in **Abbildung 2.11** ersichtlich ist, sind hierzu jedoch lange Auslagerungszeiten nötig, die in realen Systemen beim Abkühlvorgang nicht erreicht werden. Statt-

dessen entstehen je nach Abkühlgeschwindigkeit in einem Temperaturbereich von 630-350 °C die metastabilen Phasen  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  und  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  [39]. Findet der Abkühlvorgang schnell genug statt, so können auch diese Phasen vollständig vermieden werden. Durch Lösungsglühen mit anschließendem Abschrecken ist es also möglich, ihre Existenz gänzlich zu unterdrücken. Zu beachten ist, dass es sich bei allen genannten Phasen um nickelreiche Ausscheidungen handelt. Sie entziehen der Matrix bei ihrer Entstehung Nickel und verschieben das Ni:Ti-Verhältnis zu geringeren Nickelkonzentrationen hin. Der Kurve in **Abbildung 2.9** folgend werden die Umwandlungstemperaturen daher nach oben verschoben.



**Abbildung 2.11:** Teilausschnitt aus dem binären Phasendiagramm nach [40] (a) und ZTU-Diagramm zur Entstehung metastabiler und stabiler nickelreicher Ausscheidungen für eine  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$ -Legierung nach [41] (b)

Bei den in der Pulvermetallurgie üblichen Abkühlraten tritt für gewöhnlich die  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Phase auf, die eine besondere Bedeutung für das Verständnis der Formgedächtniseigenschaften hat.  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  besitzt eine rhomboedrische Struktur und bildet fein verteilte linsenförmige Ausscheidungen, wie sie in **Abbildung 2.12** zu sehen sind.



**Abbildung 2.12:** Verzerrung des austenitischen Gitters durch linsenförmige  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidungen (a) und transmissionselektronenmikroskopisches Bild dieser Phase (b)

Zu Beginn ihrer Entstehung sind diese Ausscheidungen kohärent zu dem sie umgebenden Austenit-Gitter der Matrix [37]. Da sie jedoch beim Abkühlen der Legierung in  $[111]_{B2}$  Richtung um 2,7 % und senkrecht dazu nur um 0,3 % gegenüber der Matrix schrumpfen, entstehen in ihrer Umgebung Spannungsfelder, die die martensitische Phasenumwandlung deutlich beeinflussen [24, 42]. Bestimmte Martensitvarianten werden jetzt bevorzugt gebildet. Durch diese Vorzugsvarianten kann der Zweibege-Effekt eingestellt werden. Durch die auftretenden Spannungsfelder kommt es weiterhin zur Bildung der bereits beschriebenen R-Phase. Wird länger ausgelagert, nehmen die Ausscheidungen an Größe zu, während ihre Anzahl abnimmt. Schließlich verlieren sie ab einer Größe von 10 nm die Kohärenz zur NiTi-Matrix und sind bei einer Größe von 300 nm vollständig inkohärent [37]. An den Grenzflächen zur Matrix werden jetzt Versetzungen eingebaut, und die zuvor aufgetretenen Spannungen reduzieren sich.

### Die Ausscheidung $Ti_2Ni$ und verunreinigungsbedingte Karbide und Oxide

Betrachtet man die Ti-reiche Seite des Phasendiagramms, so kann erkannt werden, dass ein Ti-Überschuss in Form von  $Ti_2Ni$ -Ausscheidungen ausfällt (vgl. Abbildung 2.7). Da diese Phase ein hohes Lösungsvermögen für Sauerstoff besitzt, während die Löslichkeit in der NiTi-Phase mit 0,0045 at. % [43-45] sehr gering ist, kommt es bei Anwesenheit von Sauerstoff zur Bildung von  $Ti_4Ni_2O_x$  mit  $0 \leq X \leq 1$  [40, 46-48].  $Ti_2Ni$  wird durch die Einlagerung von Sauerstoff stabilisiert; es kann daher auch bei nickelreichen Legierungen auftreten, wo es normalerweise instabil wäre. Auch die Löslichkeit für Kohlenstoff und Stickstoff in NiTi ist sehr gering [49]. Stickstoff spielt bei der NiTi-Prozessierung eine eher untergeordnete Rolle. Bei Kohlenstoffkontamination bildet sich die Ausscheidung TiC [50]. Da sowohl Sauerstoff als auch Kohlenstoff zu titanreichen Ausscheidungen führen und somit die Ni-Konzentration in der Matrix erhöht wird, resultiert das Vorhandensein beider Elemente nach **Abbildung 2.9** in sinkenden Umwandlungstemperaturen [27, 32]. Weiterhin kommt es zu einer in der technischen Anwendung unerwünschten Versprödung der Legierung.

Besonders in der Pulvermetallurgie ist die Aufnahme von Verunreinigungen während der einzelnen Prozessschritte unvermeidlich. Ihr Einfluss sowohl auf die mechanischen Eigenschaften als auch auf die Phasenumwandlungstemperaturen muss daher schon bei der Auswahl der nominellen Zusammensetzung der Ausgangspulver beachtet werden.

#### 2.1.2 Ternäre NiTi-X-Legierungen

Für den technologischen Einsatz von NiTi-Formgedächtnislegierungen sind die Höhe der Umwandlungstemperaturen sowie die Breite der Hysterese von entscheidender Bedeutung. Durch thermomechanisches Behandeln der Bauteile und Variation der Legierungszusammensetzung können die Umwandlungstemperaturen bei binärem NiTi im Bereich von -50 °C bis 110 °C verändert werden [51]. Um dieses Temperaturspektrum zu vergrößern und damit mehr Anwendungsbereiche zu erschließen, ist es möglich, weitere Elemente beizugeben. Bekannte

Elemente zur Senkung der Phasenumwandlungstemperatur sind Chrom, Vanadium oder Mangan in Substitution für Titan bzw. Cobalt oder Eisen in Substitution für Nickel. Technologisch wichtiger sind Legierungen mit höheren Umwandlungstemperaturen. Diese können durch Zulegieren von Gold, Palladium oder Platin in Substitution für Nickel erreicht werden. Kostengünstiger, aber auch mit geringen Effekten verbunden, ist das Zulegieren durch Zirkonium oder Hafnium im Austausch gegen Titan [1, 52]. Eine große technologische Bedeutung haben auch NiTi-Cu-Legierungen, da durch die Zugabe von Kupfer die Hysterese verkleinert und die  $A_F$ -Temperatur gesenkt wird. Das macht die Legierung für die Aktorik interessant, da die Schalttemperaturen nahe beieinander liegen [52]. Die Zugabe von Niob hingegen erweitert die Hysterese zwischen austenitischer und martensitischer Phasenumwandlung. Ein in der Industrie schon etabliertes Anwendungsbeispiel für diese Legierung sind die bereits erwähnten Verbindungselemente, auf die im Verlauf der Arbeit noch ausführlich eingegangen wird.

## 2.2 Anwendungsgebiete von NiTi-Legierungen

NiTi hat sich in der Industrie für eine Vielzahl von Anwendungen etabliert. Aufgrund der hohen Energiedichte eignet sich der Werkstoff besonders für die Miniaturisierung von Aktorelementen, beispielsweise in Form von Mikroventilen, Mikropumpen, Mikrogreifern oder Mikrorelais [53]. Auch in der Automobilindustrie sind Bauteile aus NiTi eine Alternative für eine Vielzahl konventioneller Lösungskonzepte. Exemplarisch seien hier Ventile genannt, die ihre Steifigkeit in Abhängigkeit der Temperatur des Hydrauliköls verändern und damit zu einer Verbesserung von Stoßdämpfern beitragen [54]. Die Luft- und Raumfahrt ist ein weiterer Industriezweig, in dem die Legierung Verwendung findet. Auch hier spielt die hohe Energiedichte des Werkstoffs mit der damit verbundenen Gewichtsreduzierung der Bauteilkomponenten eine entscheidende Rolle. Ein Einsatzgebiet ist z.B. in der Satellitentechnik zu finden, bei der Sonnensegel durch den Einweg-Formgedächtniseffekt entfaltet werden [52].

Das Hauptanwendungsfeld für NiTi lässt sich jedoch in der Medizintechnik finden. Die hohen Kosten der Legierung spielen hier eine eher untergeordnete Rolle, und der Werkstoff kann durch hervorragende Korrosionsbeständigkeit und gute Biokompatibilität in Verbindung mit den einzigartigen Formgedächtniseigenschaften überzeugen. Der pseudoelastische Effekt wird beispielsweise bei Dentalbohrern für Wurzelbehandlungen an Zähnen genutzt. Aufgrund der hohen Elastizität kann der Bohrer dem Wurzelkanal folgen, ohne dass Bruchgefahr besteht. Orthodontische Drähte zur Regulierung von Gebissfehlstellungen [55], Stents die zur Stabilisierung von Gefäßen im menschlichen Körper beitragen [56] oder Fußklammern, die durch ein Aufbringen definierter Kräfte auf den gebrochenen Knochen den Heilungsprozess beschleunigen [15], sind weitere Beispiele in der medizinischen Anwendung.

Auch pulvermetallurgische Verfahren findet man bereits in der industriellen Anwendung. So wurde poröses NiTi durch eine exotherme Reaktion der Elementpulver Ni und Ti entwickelt [57, 58]. Das Material bietet sich als Implantatwerkstoff an, da es den mechanischen Eigenschaften des Knochens sehr ähnlich ist [59, 60]. Ein in der Chirurgie gefürchtetes „Stress

Shielding“, also eine Rückbildung des Knochens aufgrund nicht physiologischer Kraftübergänge zwischen Implantat und Knochen, kann dadurch minimiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei weitere pulvermetallurgische Anwendungen vorgestellt, an denen das Potenzial für die Verarbeitung von NiTi aufgezeigt wird. Sie werden im Folgenden näher beschrieben.

### ***Pseudoelastische orthodontische NiTi-Brackets***

Aussichtsreiche pulvermetallurgische NiTi-Bauteile sind Brackets für den Dentalbereich. Sie werden auf die Zahnoberfläche aufgeklebt und dienen dem Führen des bei der Behandlung von Zahnfehlstellungen eingesetzten orthodontischen Drahts. Brackets aus 316L-Edelstahl werden bereits industriell über den Metallpulverspritzguss hergestellt [61]. Ein Vorteil der Verwendung von NiTi wäre ein vereinfachter, auf der Pseudoelastizität des Werkstoffs beruhender, Klemmechanismus.

### ***Verbindungselemente aus NiTi-Nb-Legierungen***

Die Legierung NiTi-Nb ist wegen der großen Temperaturhysterese [38, 62, 63] für eine Vielzahl technischer Anwendungen von Bedeutung. Wird sie für Verbindungselemente eingesetzt, ermöglichen niedrige  $M_S$ -Temperaturen  $< -90$  °C eine gute mechanische Stabilität unter Beibehaltung hoher Klemmkraften auch bei niedrigen Umgebungstemperaturen. Somit ist gewährleistet, dass die Hülsen während üblicher Einsatztemperaturen im vollständig austenitischen Zustand verbleiben. Eine frühzeitige Umwandlung in den Martensit würde zu einer reduzierten Klemmkraft und im schlimmsten Fall zu einem Verlust der Bauteilfunktion führen. Hohe  $A_S$ -Temperaturen der NiTi-Nb-Legierung verhindern ein vorzeitiges Schrumpfen auch bei höheren Umgebungstemperaturen. Die  $A_F$ -Temperatur ist damit entscheidend für die maximale Temperatur bei der die Klemmrings gelagert werden können. Die benötigte  $M_S$ -Temperatur für den konkreten Anwendungsfall kann über die Gleichung

$$M_S^* < T_0 - \sigma_r (d\sigma / dT)^{-1} \quad \text{(Gleichung 2.1)}$$

bestimmt werden [8].

$T_0$  entspricht der niedrigsten erwarteten Umgebungstemperatur,  $\sigma_r$  ist die minimale Spannung, die für den Klemmeffekt benötigt wird, und  $d\sigma/dT$  stellt die Abhängigkeit der Klemmspannung von der Temperatur dar. Im Fall von NiTi liegt sie typischerweise bei 5 MPa/°C. Für die meisten Anwendungen werden  $M_S$ -Temperaturen kleiner  $-90$  °C gefordert [8].

Die Verschiebung der martensitischen Umwandlung zu niedrigeren Werten hin wird bei NiTi-Nb-Legierungen in erster Linie durch einen Ni-Überschuss in der NiTi-Matrix erreicht. Die Diffusion von Titan in die Nb-Phase führt zu einem Anstieg des Nickelgehalts und somit zu sinkenden Umwandlungstemperaturen. Für schmelzmetallurgisch hergestellte Klemmhülsen wird in der Regel die bereits etablierte Legierung Ni47Ti44Nb9 (in at.%) genutzt [8, 38, 62]. Zhao et al. [64] zeigten, dass bei schmelzmetallurgischer Herstellung die Löslichkeit von

Niob in der NiTi-Matrix mit zunehmendem Nickelgehalt zunimmt. In dieser Studie variierte der Anteil des gelösten Niobs in der Matrix zwischen 2,3 und 4,9 at.%, abhängig von der Legierungszusammensetzung. Der Nb-Überschuss wurde in Form von homogen verteilten duktilen Nb-Einschlüssen ausgeschieden.

Das Verschieben von  $A_S$  zu höheren Werten wird hauptsächlich durch eine Vordeformation des Werkstoffs im martensitischen Zustand erreicht. Während der Deformation entzwillingt der Martensit und verformt dabei die Nb-Phase plastisch. Wird nun aufgeheizt, behindern die deformierten Nb-Einschlüsse die Rücktransformation des Austenits. Es wird zusätzliche Energie für die Umwandlung der Kristallstruktur benötigt, was zu einem Anstieg der  $A_S$ -Temperatur führt. Wichtig ist, dass das martensitische Spannungsplateau ungefähr 50 MPa höher liegt als die Fließspannung der Nb-Phase ( $\sigma_f \approx 200$  MPa). Die Verschiebung von  $A_S$  durch die duktile Phase kann durch eine von der Clausius-Clapeyron-Gleichung abgeleiteten Formel bestimmt werden [8].

$$\Delta A_S = \sigma_f^{Nb} (d\sigma / dT)^{-1} \quad \text{(Gleichung 2.2)}$$

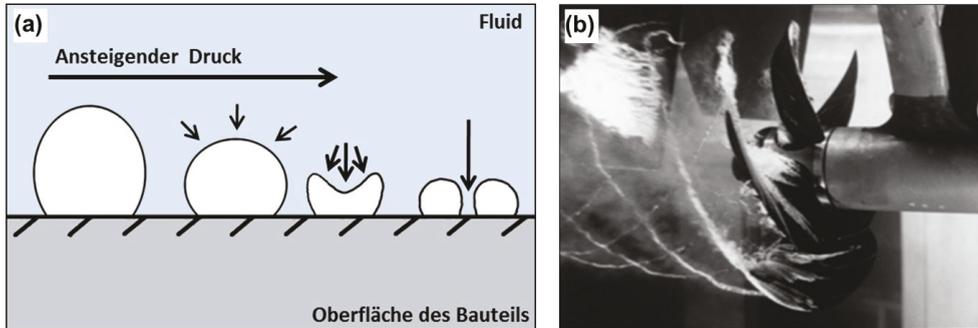
Wenn die Fließspannung von Niob zu  $\sigma_f^{Nb} = 200$  MPa und die Spannungsrate  $d\sigma / dT$  für NiTi zu 5 MPa / °C angenommen wird, ist eine Verschiebung  $\Delta A_S$  von 40 °C zu erwarten. Zusammen mit der sinkenden  $M_S$ -Temperatur, hervorgerufen durch die Nickelanreicherung in der Matrix, kann eine Hysterese von 72,5 °C für Ni47Ti44Nb9 errechnet werden, die für die Anwendung von Klemmhülsen als ausreichend angesehen wird [64].

Eine weniger stark ausgeprägte Erweiterung der Temperaturhysterese kann auch ohne vorherige Deformation des Materials erreicht werden. Es wird diskutiert, ob die Gegenwart der Nb-Partikel während der martensitischen Transformation viele kleine lokale Verformungen in der Nb-Phase an der Grenzfläche zum Martensit induziert und somit die Akkommodation des angrenzenden Martensits unterstützt. Als Konsequenz wird der Martensit im Umkreis der Nb-Partikel beim anschließenden Aufheizvorgang stabilisiert, wodurch ebenfalls die  $A_S$ -Temperatur angehoben wird [65]. Bansiddhi et al. berichtet in diesem Zusammenhang von einer Aufweitung der Hysterese in undeformiertem Ni48,6Ti51,4 von 42 °C auf 55 °C, wenn 3 at.% Nb zugegeben werden [63].

### ***NiTi als Verschleiß- und Kavitationsschutz***

Über Niederdruckplasmaspritzen wurden in dieser Arbeit kavitationsresistente NiTi-Schichten hergestellt. Kavitation ist ein Schädigungsmechanismus, der bei schnell bewegten Objekten in Flüssigkeiten, beispielsweise in Kreiselpumpen, Wasserturbinen oder an den Oberflächen von Schiffschrauben, zu erhöhtem Verschleiß führt [66]. Der Effekt beruht auf der Bildung und Auflösung dampfgefüllter Hohlräume, der sogenannten Kavitationsblasen (**Abbildung 2.13a**). Nach dem Gesetz von Bernoulli ist der hydrostatische Druck in einer Flüssigkeit umso geringer, je höher ihre Geschwindigkeit relativ zu einer nicht bewegten Oberfläche ist. Erreicht die Geschwindigkeit Werte, bei denen der hydrostatische Druck unter den Verdampfungsdruck der Flüssigkeit fällt, bilden sich Dampfblasen, wie sie in

**Abbildung 2.13b** am Beispiel eines Schiffpropellers zu sehen sind. Werden die Blasen in Gebiete höheren Drucks mitgerissen, liegt der Verdampfungsdruck wieder über dem hydrostatischen Druck. Die verdampfte Flüssigkeit kondensiert schlagartig aus, wodurch die Blasen implodieren.



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Kavitation. Im Fluid entstehende Blasen kondensieren schlagartig aus, wenn sie in Bereiche höheren Drucks mitgerissen werden. Die Folge sind extreme Kräfte auf der Werkstoffoberfläche (a). Kavitationsblasen an einem Schiffpropeller (b).

Wenn der Kondensationsvorgang auf der Werkstoffoberfläche erfolgt, kommt es dort zu extremen Druck- und Temperaturspitzen. Der Effekt tritt beispielsweise bei Kreiselpumpen im Schaufelkanaleintritt der Laufräder auf und führt dort zu Kavitationsfraß (**Abbildung 2.14**). Das Oberflächenmaterial wird durch die Druckspitzen so stark beansprucht, dass Partikel herausbrechen und es im schlimmsten Fall zum vollständigen Versagen des Bauteils kommen kann. Weiterhin ist die Entstehung der Blasen mit Energieverlusten und nachlassenden Wirkungsgraden der Anlagen verbunden.



**Abbildung 2.14:** Kavitationsschäden an einem Kreiselpumpenlaufrad [67]

Die bei Kavitationsbeanspruchung auftretenden Kräfte sind zwar lokal sehr begrenzt, jedoch von so hoher Energiedichte, dass kein bekannter Werkstoff der dauerhaften zyklischen Beanspruchung standhalten kann. Bei der Komponentenentwicklung versucht man daher schon konstruktiv das Auftreten von Kavitation zu minimieren oder Bauteilgeometrien so zu verändern, dass sich die Blasen von der Werkstoffoberfläche ablösen. Somit werden kavitationsbedingt auftretende Kräfte an der Komponentenoberfläche vermieden. Ist dies nicht möglich, so können Verschleißschutzschichten auf exponierten Stellen aufgetragen werden, die die Standzeiten der Bauteile erhöhen und somit helfen, Servicekosten zu verringern. Thermisch ge-

spritztes Hartmetall (WC-CO) [68] oder UTP 730, eine kaltverfestigende hochlegierte Elektrode zum Auftragsschweißen auf Fe-Basis [69], sind typische Werkstoffe für die Herstellung solcher Verschleißschichten.

Da Kavitationsschäden mit hohen wirtschaftlichen Einbußen verbunden sind, ist die Forschung an alternativen Schichtsystemen von großem Interesse. NiTi ist ein Werkstoff mit hohem Potential gegen Kavitationsverschleiß. Es ist für sein einzigartiges Dämpfungsverhalten, basierend auf den pseudoelastischen Eigenschaften bekannt und weist weiterhin eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit auf. Beide Tatsachen lassen den Werkstoff hinsichtlich der Weiterentwicklung kavitationsresistenter Schichten sehr vielversprechend erscheinen. Tatsächlich konnte eine hohe Kavitationsresistenz der Legierung bereits in verschiedenen Arbeiten nachgewiesen werden [70-72]. Die Nutzung von NiTi als Schichtsystem ist aufgrund der hohen Kosten des Ausgangsmaterials als sinnvoll zu betrachten. Niederdruckplasmaspritzen (LPPS) ist eine vielversprechende pulvermetallurgische Produktionsroute zur Herstellung solcher Schichten [73, 74].

### **2.3 Pulvermetallurgie von NiTi-Legierungen**

Kommerziell erhältliches NiTi wird üblicherweise über schmelzmetallurgische Verfahren hergestellt. Die dabei entstehenden Gussblöcke werden thermomechanisch behandelt, um die gewünschten Formgedächtniseigenschaften einzustellen. Zur Erzeugung der Endgeometrien ist eine Bearbeitung durch Umformen, Laserschneiden oder spanende Verfahren unvermeidbar. Insbesondere die mechanische Bearbeitung der Legierung NiTi ist aufgrund der Formgedächtniseigenschaften mit hohem Werkzeugverschleiß und zusätzlichem Materialverlust des teuren Werkstoffs verbunden. Die Pulvermetallurgie besitzt durch endkonturnahe Fertigung das Potenzial, die genannten Nachteile zu vermeiden.

Bei konventionellen pulvermetallurgischen Fertigungsverfahren werden Pulver in Formwerkzeugen oder Pressen mechanisch verdichtet und anschließend gesintert. Das Ergebnis sind feingefügte Halbzeug- oder Fertigteile, die schmelzmetallurgische Probleme wie Segregation oder schnelles Kornwachstum umgehen.

Um pulvermetallurgische Formkörper aus NiTi herzustellen, können sowohl Mischungen von Ni- und Ti-Elementpulvern als auch vorlegierte NiTi-Pulver als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Da die Nutzung von Elementpulvern, wie später diskutiert, zu einer unvermeidbar hohen Porosität und schlechten mechanischen Eigenschaften führt, ist die Verwendung vorlegierter NiTi-Pulver erfolversprechender, wenn dichte, endkonturnahe Fertigung mit klar ausgeprägtem Formgedächtniseffekt die Zielsetzung ist. Die intermetallische NiTi-Phase mit Formgedächtniseigenschaften ist dann schon im Pulver vorhanden.

Für die Herstellung ternärer NiTi-Legierungen ist es möglich, dem vorlegierten Pulver weitere Elemente beizumischen. Die Pulvermetallurgie ermöglicht hierbei die Erzeugung von Systemen, die aufgrund großer Schmelzpunkt- oder Dichteunterschiede der einzelnen Komponenten nur schwer schmelzmetallurgisch produzierbar sind (z.B. NiTi-Ag, NiTi-W).

Die Fertigung pulvermetallurgischer Produkte umfasst die drei Teilbereiche Pulverherstellung, Formgebung und Sintern. Pulverproduktion von vorlegiertem NiTi-Pulver, für die Arbeit relevante Formgebungsverfahren, sowie der abschließende Sinterprozess werden im Folgenden erläutert.

### 2.3.1 Herstellung von NiTi-Pulvern

Vorlegiertes NiTi-Pulver wird zumeist durch einen Gasverdüsungsprozess hergestellt [8]. Hierbei wird ein NiTi-Gussblock entweder in einem Grafitteigel oder berührungslos durch Induktion aufgeschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Austreten aus einer Düse mit einem Inertgasstrom beaufschlagt und dabei fein zerstäubt. Die Partikel erstarren im Gasstrom und werden anschließend aufgefangen. Durch Variation der Parameter „Druck“ und „Geschwindigkeit“ des Gasstroms, Winkel zwischen Schmelze und Gasstrom sowie verwendetem Gas, können die Pulvereigenschaften beeinflusst werden. Die entstehende Partikelgrößenverteilung ist jedoch breit gestreut; durch Absieben werden schließlich verschiedene Pulverfraktionen abgetrennt. Zu beachten ist die unvermeidbare Aufnahme von Sauerstoff, die zur Bildung titanreicher Phasen führt, das Umwandlungsverhalten, wie zuvor beschrieben, verschiebt und somit zu einer Abweichung von der eingestellten Gussblockzusammensetzung führt. Bei der Verdüsung aus Grafitteigeln verstärkt zusätzlich eine Aufnahme von Kohlenstoff den Effekt.

Die pulvermetallurgische Herstellung von NiTi-Bauteilen kann sowohl auf Mischungen von Ni- und Ti- Elementpulvern als auch auf vorlegierten NiTi-Pulvern basieren. Pulvermischungen aus elementarem Nickel und elementarem Titan werden schon seit einigen Jahrzehnten untersucht [75-77], haben sich aber in der Praxis als schwer beherrschbar erwiesen. Während der Wärmebehandlung entsteht durch eine exotherme Reaktion zwischen Nickel und Titan die gewünschte NiTi-Phase; Begleiterscheinung ist jedoch die Bildung von  $Ni_3Ti$  und  $Ti_2Ni$ , die beide die Umwandlungstemperaturen verschieben, eine Versprödung hervorrufen und die mechanischen Eigenschaften rapide verschlechtern [77-79]. Ein weiterer Effekt ist das Auftreten hoher Porosität, bedingt durch den Kirkendall-Effekt [80, 81] und durch das Vorhandensein starker Kapillarkräfte. Letztere werden oberhalb von 942 °C durch eine eutektische Schmelze (Ti-Ti<sub>2</sub>Ni) hervorgerufen [82].

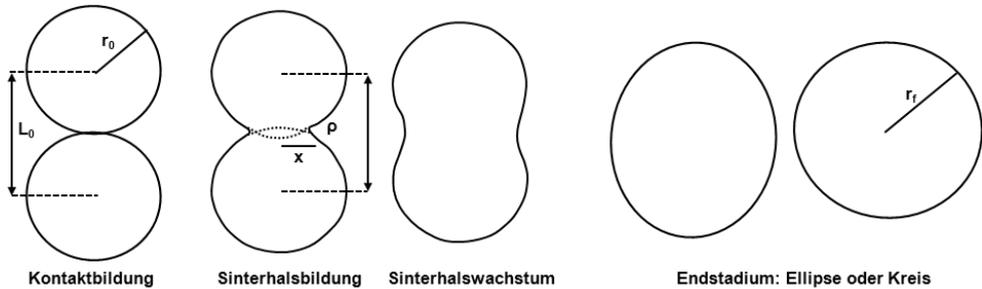
Für die in dieser Arbeit vorgestellten Anwendungen sind eine möglichst hohe Dichte und ein klar ausgeprägter Formgedächtniseffekt gefordert. Aus diesem Grund wurden ausschließlich vorlegierte NiTi-Pulver genutzt.

### 2.3.2 Sintertheorie und Sintern von NiTi

#### Sintertheorie

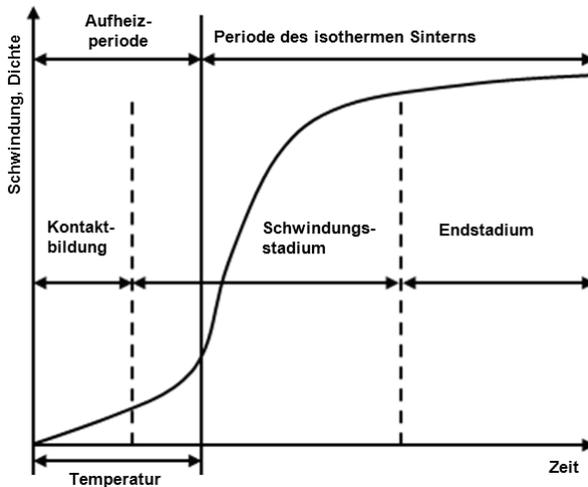
Die Verfestigung und Verdichtung des Formkörpers wird bei den P/M-Verfahren letztendlich durch einen Sinterprozess hervorgerufen. Durch Diffusionsprozesse wird dabei ein stabiler Zustand erreicht, während das Volumen und die Porosität des Grünlings abnehmen. Die trei-

bende Kraft beim Sintern ist die Differenz der freien Energien zwischen Ausgangs- und Endzustand. Zur Veranschaulichung wird der Sintervorgang an einem Zwei-Teilchen-Modell nach [83] beschrieben (**Abbildung 2.15**).



**Abbildung 2.15:** Darstellung des Sintervorgangs am Zwei-Teilchen-Modell nach [83]

Zwei Pulverpartikel mit dem Abstand ihrer Mittelpunkte  $r_0$ , verkleinern während des Sintervorgangs ihre Oberfläche und bilden im energetisch günstigsten Fall eine Kugel mit dem Radius  $r_f$  aus. Die dabei auftretenden Transportmechanismen sind im Wesentlichen Diffusionsprozesse, deren Aktivierungsenergie durch die beim Sintern vorherrschenden hohen Temperaturen herabgesetzt wird. **Abbildung 2.16** zeigt die drei Stadien des Sintervorgangs, der sich aus Kontaktbildung, Schwindungsstadium und Endstadium zusammensetzt.



**Abbildung 2.16:** Unterteilung des Sintervorgangs in die drei Stadien Kontaktbildung, Schwindungsstadium und Endstadium nach [83]

*Kontaktbildung:*

Die Kontaktbildung findet vor Erreichen der eigentlichen Sintertemperatur während der Aufheizperiode statt. In dieser Phase formen sich Sinterhälse mit dem Radius  $x$  und einer konkaven Krümmung  $\rho$  aus. Ausbildung und Wachstum der Sinterhälse werden dabei durch den

von Laplace beschriebenen Krümmungsdruck gesteuert. Er wird durch Kapillarkräfte hervorgerufen und setzt sich aus den in **Gleichung 2.3** beschriebenen Termen zusammen.

$$p = \gamma \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad \text{(Gleichung 2.3)}$$

In dieser Gleichung entspricht  $p$  dem Krümmungsdruck,  $\gamma$  der spezifischen freien Oberfläche,  $x$  dem Sinterhalsradius und  $\rho$  der konkaven Krümmung an der Sinterhalsoberfläche. An den konvex gekrümmten Oberflächen, also an der Partikeloberfläche außerhalb des Sinterhalses, kommt es zur Ausbildung von Druckspannungen. In den Sinterhälsen dagegen entstehen aufgrund der konkav gekrümmten Sattelfläche Zugspannungen. Die Folge ist eine erhöhte Leerstellenkonzentration in der Sinterhalszone, die schließlich über Volumen- und Oberflächendiffusion einen Materietransport in die Sinterhäse induziert und die Leerstellendichte somit wieder absenkt. Die Sinterhalsregion vergrößert sich mehr und mehr, bis das Kontaktbildungsstadium bei einer Schwindung von 5 % abgeschlossen ist [84].

#### *Schwindungsstadium:*

Im Schwindungsstadium werden die Kontaktflächen zwischen den Pulverpartikeln aufgrund des fortschreitenden Sinterhalswachstums immer größer. Die zunächst durchgängige Porenstruktur wird weiter verdichtet bis schließlich einzelne, isolierte Poren dominieren. Die im Schwindungsstadium vorherrschenden Materialtransportmechanismen beruhen auf Korngrenzen- und Volumendiffusion.

#### *Endstadium:*

Ist einmal eine geschlossene Porenstruktur erreicht, sind die Triebkräfte zur weiteren Verdichtung des Bauteils aufgrund der nun geringen Oberfläche klein. Nur aus den Korngrenzen kann noch weitere Energie gewonnen werden, die dann zum Kornwachstum und zur Porenelimination zur Verfügung steht. Die Poren nehmen zur Verringerung der Oberflächenspannung Kugelform an und verbleiben letztendlich aufgrund nicht mehr vorhandener Triebkräfte im Sinterkörper. Eine vollständige Verdichtung ohne Restporosität kann nur durch heißisostatisches Pressen erreicht werden. Hier führt druckbedingtes plastisches Fließen, das zusätzlich zu den Sintervorgängen auftritt, zu einer Enddichte im Bauteil die nahezu der theoretischen Dichte des Werkstoffs entspricht.

Eine Variante des Sinterns ist das Flüssigphasensintern. Hierbei werden die Sintertemperaturen so gewählt, dass ein Gefügebestandteil aufschmilzt. Da aufgrund der dann vorliegenden partiellen Flüssigphase der Diffusionskoeffizient erheblich erhöht wird und eine Umverteilung der Schmelze durch Kapillarwirkungen leicht stattfinden kann, wird der Sintervorgang stark beschleunigt. Auch die Sinterdichte kann durch das Auftreten einer Flüssigphase verbessert werden.

Beim Festphasensintern liegen technische Sintertemperaturen zumeist im Bereich von 60-80 % der Schmelztemperatur des zu sinternden Materials [85]. Die Sinterfähigkeit von

vorlegiertem NiTi ist sehr gering, und es sind daher höhere Temperaturen nötig. Das Sintern dieses Werkstoffs wird im Folgenden näher betrachtet.

### **Sintern von NiTi**

Vorlegierte NiTi-Pulver erfordern hohe Sintertemperaturen nahe dem Schmelzpunkt der Legierung [25]. Durch den hohen Ordnungsgrad im Kristallgitter der intermetallischen Phase werden große Aktivierungsenergien für die Erzeugung der Leerstellen in der Sinterhalszone und der damit verbundenen Diffusionsprozesse benötigt [86, 87]. Auch kommt es im Gegensatz zu etablierten Titan-Legierungen aufgrund der fehlenden Löslichkeit für Sauerstoff und Kohlenstoff im Kristallgitter zur Bildung stabiler Oxidschichten, die den Sinterprozess vermutlich ähnlich wie bei Aluminium behindern. Drei pulverspezifische Eigenschaften beeinflussen den Sinterprozess und die erreichbare Enddichte elementar:

#### *Einfluss der Partikelgröße:*

Wie erwartet, führen feine Pulverfraktionen zu höheren Enddichten nach dem Sinterprozess. Die maximale Sinterdichte liegt im Bereich von 96-97 % der theoretischen Dichte, wenn nickelreiches Ausgangspulver einer Partikelgröße  $d_{90} = 25 \mu\text{m}$  für 5 Stunden bei 1230 °C gesintert wird [39]. Höhere Sintertemperaturen und längere Haltezeiten führen zu keiner weiteren Verdichtung. Wird nickelreiches Pulver mit einer Partikelgröße von  $d_{90} = 51 \mu\text{m}$  genutzt, liegt die Sinterdichte mit 92 % der theoretischen Dichte bei gleichen Prozessparametern signifikant tiefer. Derselbe Trend konnte für unterstöchiometrische Nickelgehalte nachgewiesen werden [39].

#### *Einfluss des Nickelgehalts:*

Nickelreiche NiTi-Legierungen weisen bei gleichen Prozessparametern und identischer Pulvercharge höhere Sinterdichten auf. Mit steigender Partikelgröße ist dieser Effekt stärker ausgeprägt [39]. Es wird vermutet, dass das beobachtete Verhalten auf eine geringere Aktivierungsenergie für die Diffusion von Ni-Atomen im Vergleich zu Ti-Atomen zurückzuführen ist. Die höhere Mobilität der Ni-Atome basiert auf deren geringerem Atomradius (Ni = 0,1244 nm, Ti = 0,1448 nm [88]).

#### *Einfluss der Pulverqualität:*

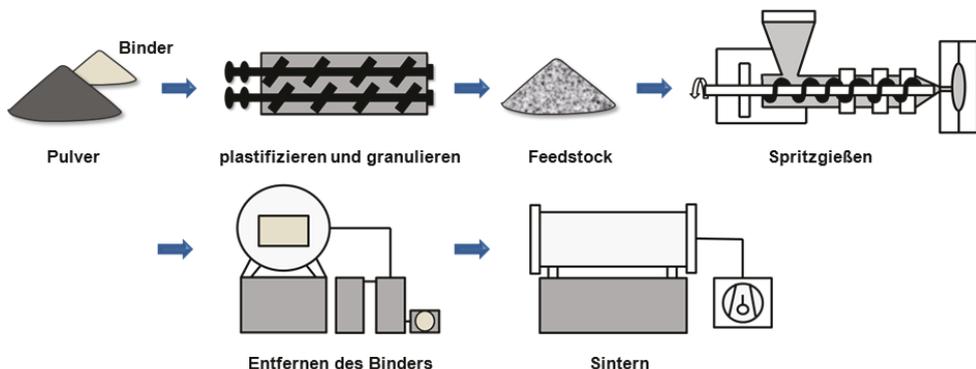
Auch der Gasverdrängungsprozess, der in hohem Maße für die Qualität der Pulver verantwortlich ist, beeinflusst den Sintervorgang. Die Reduzierung von Hohlkugeln und Satelliten durch die Nutzung des EIGA-Prozesses kann die Sinterdichte verbessern. Eine Reduzierung des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalts durch optimierte Pulverprozessierung führt hingegen kaum zu einer höheren Sinteraktivität.

### 2.3.3 Pulvermetallurgische Formgebungsverfahren

Werden lose Pulverschüttungen gesintert, erhält man abhängig vom Sinterbehältnis geometrisch einfache Formkörper mit hoher Porosität. Durch Pressen und der damit verbundenen Kaltverschweißung sowie plastischer Verformung ist es möglich, formstabile Halbzeuge zu erzeugen, die ihre Endfestigkeit dann schließlich durch den Sinterschritt erhalten. Durch das Verpressen des Pulvers sind die bei der Sinterung ablaufenden Diffusionswege kurz. Die Porosität ist bereits vor der Sinterung minimiert. Die Fertigung komplexer Formen ist jedoch nur bedingt möglich, da Hinterschneidungen nicht ausgearbeitet werden können. Beim kaltisostatischen Pressen erfolgt die Verdichtung in alle Richtungen durch Aufbringen eines isostatischen Drucks. Das Pulver wird dazu in elastische Formen aus Kautschuk oder Silikon gegeben. Ob sich Pulver pressen lassen, hängt von ihrer Partikelform sowie den mechanischen Eigenschaften des Materials ab. Sphärisches gasverdüstertes NiTi-Pulver, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, lässt sich mit oben genannten Methoden beispielsweise nicht verarbeiten. Für diesen Werkstoff bietet sich das heißisostatische Pressen (HIP) an, bei dem das gekapselte Pulver neben einem isostatischen Druck gleichzeitig mit Temperatur beaufschlagt wird. Für die Herstellung komplexer Bauteile kann das Verfahren des Metallpulverspritzgusses (Metal-Injection-Moulding, MIM) genutzt werden, das analog zum Spritzgießen in der Kunststoffindustrie weitgehend freie Gestaltungsmöglichkeiten erlaubt. Einige für die Arbeit relevante Formgebungsverfahren werden im Folgenden näher beschrieben.

#### Metallpulverspritzguss (MIM)

Die Prozessschritte beim Metallpulverspritzguss sind in **Abbildung 2.17** dargestellt.

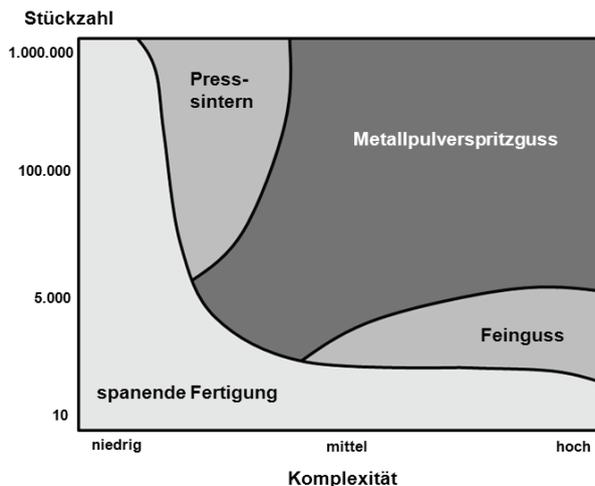


**Abbildung 2.17:** Schematische Darstellung des Metallpulverspritzgießens (MIM) nach [89]

Zunächst werden dem Pulver organische Komponenten, zumeist Polymere oder Wachse, als sogenannte Binder zugegeben. Das Bindersystem hat beim Metallpulverspritzguss die Aufgabe der Förderung des Pulvers in die Werkzeugkavität, ohne dass es zu Entmischungs- oder Abscherprozessen kommt. Weiterhin setzt es die Reibung zwischen den einzelnen Partikeln und zwischen Pulver und Werkzeugwand so weit herab, dass ein Verspritzen der Masse mög-

lich wird. Die Pulver-Binder-Mischung wird bei Temperaturen oberhalb der Binderschmelztemperaturen homogenisiert, abgekühlt und granuliert. Man erhält den sogenannten Feedstock, der analog zu den Granulaten in der Kunststoffindustrie auf Spritzgussmaschinen verarbeitet werden kann. Bei diesem Prozess wird der Feedstock in der Schnecke der Anlage aufgeschmolzen und anschließend in das Formwerkzeug eingespritzt. Die Spritzmasse erstarrt und der abgekühlte Spritzling, in diesem Zustand auch Grünling genannt, wird nach dem Öffnen des Formwerkzeugs ausgestoßen. Das Werkzeug schließt wieder und der Prozess beginnt von neuem. Je nach zu fertigendem Bauteil sind dabei Zykluszeiten von wenigen Sekunden möglich [90]. Aus den formstabilen Grünlingen wird im nächsten Schritt ein Großteil des Binders entfernt. Dafür werden je nach Binderkomponenten verschiedene Verfahren wie Lösemittelentbinderung, Entbinderung in Wasser oder enzymatische Entbinderung angewendet [85]. Der entbinderte Grünling wird Braunling genannt und besteht nun fast ausschließlich aus Pulver. Ein geringer Restbindergehalt sorgt für die Formstabilität des Bauteils. Der letzte Binderrest wird anschließend thermisch im Sinterofen entfernt. Durch eine Temperaturerhöhung kann schließlich im gleichen Ofenlauf der Sintervorgang gestartet werden.

Wie bereits erwähnt, sind beim Spritzprozess komplexe Geometrien und sehr kurze Zykluszeiten realisierbar. Die hohen Anschaffungskosten des Formwerkzeugs und Kosten für die weiteren Prozessschritte können bei hohen Stückzahlen schnell amortisiert werden, so dass das Verfahren dem konkurrierenden Feinguss überlegen ist (**Abbildung 2.18**).



**Abbildung 2.18:** Wirtschaftliche Anwendungsbereiche verschiedener Fertigungsverfahren in Abhängigkeit der Stückzahlen und der Komplexität der Bauteile nach [91]

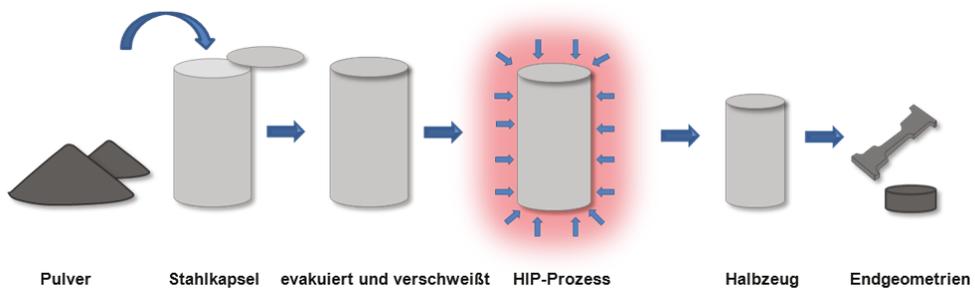
### Selektives Schmelzen mit Laser- oder Elektronenstrahl

Selektives Schmelzen ist wie auch der Metallpulverspritzguss ein Verfahren zur Herstellung endkonturnaher komplexer Bauteile. Bei der auf Rapid-Prototyping basierenden Technologie werden lose Pulverschüttungen mithilfe eines Lasers (Selective-Laser-Melting, SLM) oder

durch einen Elektronenstrahl (Electron-Beam-Melting, EBM) unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum selektiv aufgeschmolzen. Der Laser bzw. Elektronenstrahl rastert entsprechend einer zuvor entworfenen CAD-Zeichnung das Pulverbett ab. Anschließend wird eine neue Pulverlage aufgeschüttet und der Vorgang wird wiederholt. Auf diese Weise lässt sich nach und nach eine komplexe Bauteilgeometrie generieren. Im Gegensatz zum Metallpulverspritzguss werden keine Binderkomponenten benötigt, so dass sich bei der Verarbeitung von NiTi-Pulvern niedrige Verunreinigungsgehalte erzielen lassen. Lange Prozesszeiten machen das Verfahren insbesondere für die Fertigung kleiner Stückzahlen interessant. Größere Pulver (25-75  $\mu\text{m}$ ) werden aufgrund der guten Fließfähigkeit bevorzugt. Selektives Laserschmelzen wurde bereits erfolgreich für die Herstellung von NiTi-Strukturen eingesetzt [92-94].

### Heißisostatisches Pressen (HIP)

Beim heißisostatischen Pressen wird das Pulver in deformierbare, hitzebeständige Kapseln eingefüllt, die anschließend evakuiert und gasdicht verschlossen werden. In einem beheizbaren Druckkessel erfolgt die Verdichtung, wobei der Sintervorgang zusätzlich durch plastisches Fließen unterstützt wird (**Abbildung 2.19**). Nach der Wärmebehandlung wird das Kapselmaterial mechanisch entfernt. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Verfahren ist die Herstellung von Formkörpern ohne Restporosität möglich. Vorteile sind neben der nahezu theoretischen Enddichte isotrope Eigenschaften des Bauteils. Auch Verunreinigungen in der HIP-Atmosphäre spielen aufgrund der evakuierten Kapsel keine Rolle. Nachteilig wirken sich die hohen Fertigungskosten aus. Im Gegensatz zum Metallpulverspritzguss und zum Selektiven Schmelzen ist es nicht möglich, komplexe Formkörper ohne nachfolgende Prozessschritte herauszuarbeiten.

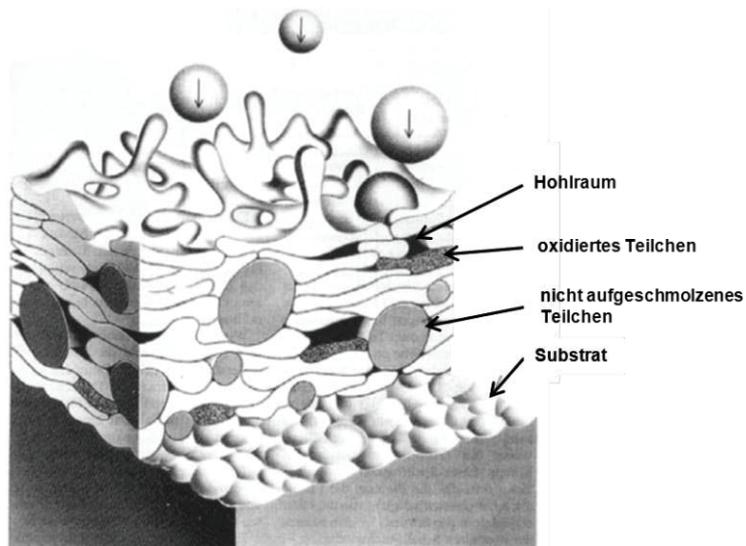


**Abbildung 2.19:** Schematische Darstellung des heißisostatischen Pressens (HIP). Die mit Pulver gefüllten Stahlkapseln werden im evakuierten Zustand verschweißt und anschließend bei hohen Drücken und -Temperaturen verdichtet. Aus dem entstehenden Halbzeug können schließlich die Endgeometrien herausgearbeitet werden.

### Niederdruckplasmaspritzen

Bei dem auch unter dem älteren Begriff Vakuumplasmaätzen (VPS) bekannten Niederdruckplasmaspritzen (LPPS) werden Pulverpartikel über ein Fördergas in ein Plasma injiziert. Das durch einen Brenner austretende Plasmagas hat eine Temperatur bis zu 20.000 K [95] und

eine Geschwindigkeit von 800-2.000 m/s. Die injizierten Pulverpartikel schmelzen schlagartig und werden in Richtung Substrat beschleunigt. Dort treffen sie mit hoher kinetischer Energie auf und erstarren auf dem kalten Substrat. Gleichzeitig kommt es durch die Abkühlung zu einem Schrumpfprozess. Die aufgeschmolzenen Partikel, auch Splats genannt, haften auf der Substratoberfläche an und bilden eine Schicht aus. Diese wird durch mehrmaliges Überfahren mit dem Plasmastrahl lamellenartig weiter aufgebaut. Während des Spritzprozesses wird mit einem geringen Druck (50-200 mbar) in kontrollierter Atmosphäre gearbeitet [96, 97]. Dadurch wird eine Wechselwirkung des Pulvers mit der Atmosphäre weitgehend vermieden, ein Umstand der für die Verarbeitung von NiTi-Pulver von entscheidender Bedeutung ist. Ist die Atmosphäre sauerstoffhaltig, so kommt es aufgrund der geringen Löslichkeit für dieses Element in der NiTi-Phase analog zu den anderen beschriebenen pulvermetallurgischen Verfahren zur Bildung nickelreicher Phasen und damit veränderten Formgedächtniseigenschaften. Wegen des niedrigen Sauerstoffpartialdrucks beim Niederdruckplasmaspritzen kann dieser Effekt auf ein Minimum reduziert werden. **Abbildung 2.20** zeigt schematisch den Schichtaufbau während des LPPS-Prozesses unter Berücksichtigung möglicherweise auftretender Spritzfehler. Wird NiTi-Pulver verarbeitet, stellen insbesondere Hohlräume relevante Spritzfehler dar. Weiterhin bilden sich trotz der sauerstoffarmen Atmosphäre Oxidschichten auf den einzelnen Splats aus, die sich lamellenartig durch das Schichtsystem ziehen.



**Abbildung 2.20:** Schematische Darstellung einer thermisch gespritzten Schicht mit möglichen Schichtfehlern [98]. Bei der Herstellung von LPPS-NiTi-Schichten treten insbesondere Hohlräume als relevante Spritzfehler auf.

### 3 Experimentalteil

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des im SFB 459 verankerten Transferprojekts T1 durchgeführt, in dem die PM-Technologie hinsichtlich ihrer industriellen Eignung untersucht werden sollte. Demnach steht die spätere Anwendung im Vordergrund. Die entsprechenden Grundlagen zu den einzelnen Methoden finden sich in den Arbeiten von Schüller, Krone, Mentz, und Köhl [15, 72, 91, 99, 100]. Sie stellen die Basis für die anwendungsnahe Entwicklung in dieser Arbeit dar.

Für jede der in Kapitel 1 beschriebenen Aufgabenstellungen kam eine spezielle pulvermetallurgische Verfahrenstechnik zum Einsatz. Die orthodontischen Brackets wurden über Metallpulverspritzgießen gefertigt, zur Herstellung kavitationsbeständiger NiTi-Schichten fand das Niederdruckplasmaspritzen Verwendung, und die ternären NiTi-X-Legierungen (X = Nb, Ag, W) wurden über heißisostatisches Pressen hergestellt. Ausgangspunkt war in allen Fällen das auf verschiedene Partikelgrößenfraktionen abgeseibte NiTi-Pulver, das über einen Gasverdünnungsprozess bei der Fa. TSL hergestellt wurde.

#### 3.1 Ausgangspulver

**Tabelle 3.1** fasst alle verwendeten Pulver zusammen.

**Tabelle 3.1:** Übersicht über alle in der Arbeit verwendeten Ausgangspulver. Die Kürzel für den Verwendungszweck stehen für folgende Verfahren: LPPS = Niederdruckplasmaspritzen, HIP = Heißisostatisches Pressen, MIM = Metallpulverspritzguss, WP = Warmpressen

Bezeichnung	Werkstoff	Charge	Fraktion*	Hersteller	Verwendung
NiTi-01	Ni50,8Ti49,2 nickelreich	1026/3	grob	TLS	LPPS
NiTi-02	Ni50,8Ti49,2 nickelreich	1026/3	mittel	TLS	HIP
NiTi-03	Ni50,8Ti49,2 nickelreich	1026/3	fein	TLS	MIM
NiTi-04	Ni50,8Ti49,2 nickelreich	1264/3	fein	TLS	MIM
316L-01	316L	07D0231	sehr fein	Osprey	MIM
Ti6Al4V-01	Ti6Al4V	0576/3	mittel	TLS	MIM
NiTi-05	Ni49,7Ti50,3 nickelarm	1263/3	fein	TLS	WP
Ti-01	Titan	1071/3	mittel	TLS	WP
Ni-01	Nickel	UT3-ICG	sehr fein	Norilsk	WP
Nb-01	Niob	801520	fein	Alfa Aesar	HIP, WP
Ag-01	Silber	B19T005	fein	Alfa Aesar	HIP
W-01	Wolfram	60900106	fein	Alfa Aesar	HIP

\* die Partikelgrößenverteilungen aller verwendeten Pulver sind im Ergebnisteil zu finden

Im blau hinterlegten Bereich befinden sich die Basispulver, auf denen die in der Arbeit vorgestellten Untersuchungen aufbauen. Sie stammen mit Ausnahme des Pulvers NiTi-04 alle aus

einer Charge, also aus demselben Gasverdüsungsprozess und wurden anschließend durch entsprechendes Absieben bei der Fa. TLS fraktioniert. Die grau hinterlegten Pulver wurden für Vorversuche an der Spritzgussanlage verwendet. Alle weiteren in **Tabelle 3.1** aufgelisteten Chargen dienten einer gezielten Modifikation des vorlegierten NiTi-Pulvers zur Herstellung der ternären Systeme NiTi-Nb, NiTi-Ag und NiTi-W oder zur nachträglichen Justierung des Ni:Ti-Verhältnisses durch Zugabe von elementarem Nickel oder Titan.

Die NiTi-Pulver wurden aus schmelzmetallurgischem Stangenmaterial der Fa. Special Metals, New Hartford, hergestellt. Die Pulververdüsung- und Fraktionierung erfolgte anschließend bei der Fa. TSL Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG nach dem EIGA-Verfahren (electrode induction inert gas atomization). Das Ti-Pulver ist Standardmaterial der Fa. TSL und wurde direkt dort bezogen. Durch Inertgasverdüsung in einem tiegelfreien Schmelzprozess wird die Aufnahme von Kohlenstoff im Gegensatz zur Verdüsung aus Grafitteigeln minimiert. Das gasverdüste Pulver wurde durch Absieben beim Hersteller fraktioniert. Die Ausbeute geht dabei, wie aus **Tabelle 3.2** ersichtlich ist, für kleinere Partikelfractionen deutlich zurück.

**Tabelle 3.2:** Ausbeute verschiedener Partikelgrößenfraktionen nach dem Gasverdüsungsprozess am Beispiel der NiTi-Charge 1026/3. Für MIM sind nur feine und mittlere Fraktionen nutzbar.

Fraktion [ $\mu\text{m}$ ] (Herstellerangabe)	Gemessene Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]			Ausbeute [wt.%]
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	
< 25 (NiTi-03)	6	10	16	12
25-45 (NiTi-02)	8	16	36	16
45-100 (NiTi-01)	39	66	93	67
Ingot-Endstücke	--			5

Für den Metallpulverspritzguss sind nur die feine Fraktion „< 25  $\mu\text{m}$ “ und die mittlere Fraktion „25-45  $\mu\text{m}$ “ geeignet. Der Grobanteil des Pulvers „45-100  $\mu\text{m}$ “ wurde für das Niederdruckplasmaspritzen verwendet, die heißisostatisch gepressten NiTi-X-Proben (X = Nb, W, Ag) wurden aus der mittleren Fraktion „25-45  $\mu\text{m}$ “ hergestellt. Das dritte Legierungselement wurde jeweils in Form von Elementpulver zugegeben und von der Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe bezogen.

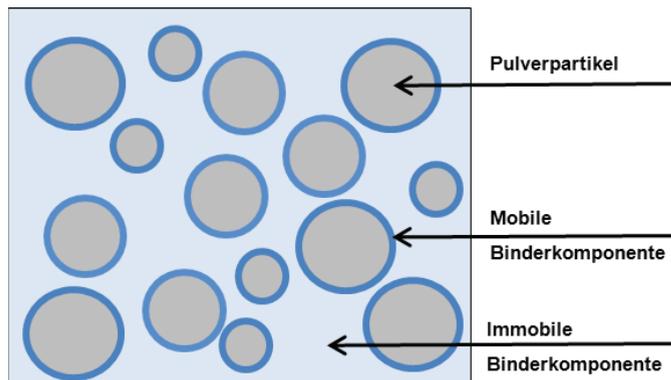
### 3.2 Warmpressen und Metallpulverspritzguss von NiTi-Brackets

Für den Prozess des heißisostatischen Pressens und des Niederdruckplasmaspritzens kam als Ausgangsmaterial vorlegiertes NiTi ohne weitere Zusatzstoffe zum Einsatz. Für Metallpulverspritzguss und Warmpressen wurden dem NiTi-Pulver weitere Komponenten in Form von Polymeren und Wachsen als Binder beigemischt. Erst dadurch erhält man die für den Prozess benötigte spritzfähige Masse, den sogenannten Feedstock.

### 3.2.1 Binderkomponenten und Feedstockaufbereitung

#### Binderkomponenten

MIM-Bindersysteme bestehen aus mindestens zwei Komponenten. Ein mobiler Binderanteil umhüllt die Pulverpartikel und dient damit als Schmiermittel, ein immobilisierter Binderanteil ermöglicht einen homogenen Transport des gesamten Feedstocks durch die Angüsse des Werkzeugs bis hin zu den Kavitäten [85]. Schematisch ist der Aufbau eines Feedstocksystems in **Abbildung 3.1** dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau eines Feedstocksystems nach German [85]

In der vorliegenden Arbeit wurde für die erste Komponente Paraffin, für die zweite Komponente Polyethylen genutzt. Weiterhin konnte durch die Zugabe von geringen Mengen Stearinsäure die Fließfähigkeit des Systems verbessert werden. Die auf der Arbeit von Cysne Barbosa [101] basierende Auswahl der verwendeten Binderkomponenten mit einigen charakteristischen Eigenschaften sind in **Tabelle 3.3** zusammengefasst.

**Tabelle 3.3:** Zusammenfassung der verwendeten Binderkomponenten. Dichte und Schmelzpunkt entstammen, soweit nicht anders angegeben, den Produktdatenblättern.

Binderkomponente	Stoffgruppe	Hersteller	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Schmelzpunkt [°C]
PE 190	Polyethylenwachs hoher Dichte	Clariant	0,95-0,97	132-138
Paraffin 65	Paraffinwachs	Sigma- Aldrich	1,01 [102]	> 65
Hostalen GA 7260 G	Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)	Basell	0,96	135
Stearinsäure	gesättigte Fettsäure	Merck	0,94 [102]	69

Der optimale Bindergehalt eines Feedstocksystems kann über die Klopfdichte abgeschätzt werden und ist wie folgt definiert:

$$V_{\text{Binder}} [\%] = 100 \% - \rho_{\text{klopf}} [\%] \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

$V_{\text{Binder}}$  ist der benötigte Volumenanteil des Binders,  $\rho_{\text{klopf}}$  beschreibt die Klopfichte im Verhältnis zur theoretischen Dichte des Pulvermaterials.

Die erreichbare Klopfichte hängt in hohem Maße von der verwendeten Partikelgrößenverteilung und von der Partikelform ab. Sie dient als erster Anhaltspunkt für den zu wählenden Feststoffgehalt in einem Feedstocksystem.

In dieser Arbeit wurden für die Herstellung der in Kapitel 4.2 beschriebenen Brackets drei verschiedene Bindersysteme eingesetzt, von denen sich zwei aus den in **Tabelle 3.3** aufgelisteten Komponenten zusammensetzen. Sie wurden im Verlauf vorheriger Arbeiten am Institut entwickelt [101] und für die entsprechenden Versuche mit den jeweils benötigten Pulvern compoundingiert.

Ein kommerzielles Bindersystem der Fa. PolyMIM wurde als Referenzsystem eingesetzt (Nomenklatur: BS-Referenz). Es handelt sich dabei um einen fertig compoundingierten Feedstock aus vom Institut bereitgestelltem 316L-Pulver. Da dasselbe Pulver für die Herstellung der hauseigenen Bindersysteme verwendet wurde, war ein direkter Vergleich der verschiedenen Feedstocks möglich. Die Zusammensetzungen der Systeme BS-01 und BS-02 sind in **Tabelle 3.4** aufgelistet. Sie wurden mit verschiedenen Metallpulvern (316L, Ti6Al4V, NiTi) zu fertigen Feedstocks compoundingiert und schließlich an der Spritzgussanlage und an der Warmpresse verarbeitet.

**Tabelle 3.4:** Für den Metallpulverspritzguss und das Warmpressen verwendete Bindersysteme, die am IEK-1 entwickelt wurden. Als Referenz kam das kommerzielle System „BS-Referenz“ der Fa. PolyMIM zum Einsatz.

Bezeichnung	Komponente 1	Komponente 2	Komponente 3	Feststoffgehalt	Entbinderung
BS-01	40 vol.% Paraffin	60 vol.% PE190	--	65 vol.%	n-Hexan und thermisch
BS-02	55 vol.% Paraffin 65	40 vol.% Hostalen GA 7260 G	5 vol.% Stearinsäure	64 vol.%	n-Hexan und thermisch

### Feedstockaufbereitung

Die Herstellung größerer Spritzgussmassen (Volumen pro Ansatz ca. 200 cm<sup>3</sup>) erfolgte in einem beheizbaren Knetter der Fa. Haake (HKD-T 0,6D). Die zunächst von Hand vorgemischten Feedstockkomponenten wurden bei einer Temperatur von 150 °C für 2 Stunden homogenisiert und anschließend in einer Mühle der Fa. Wanner Technik GmbH granuliert. Kleinere Feedstockmassen konnten in dem Knetter aufgrund der bei unvollständiger Befüllung schlecht greifenden Knetschaufeln nicht verarbeitet werden. Da für eine Vielzahl von Versuchen unterschiedliche Feedstockparameter variiert wurden und insbesondere das kostenintensive NiTi-Pulver nur begrenzt zur Verfügung stand, wurden Spritzgusschargen mit einem Volumen

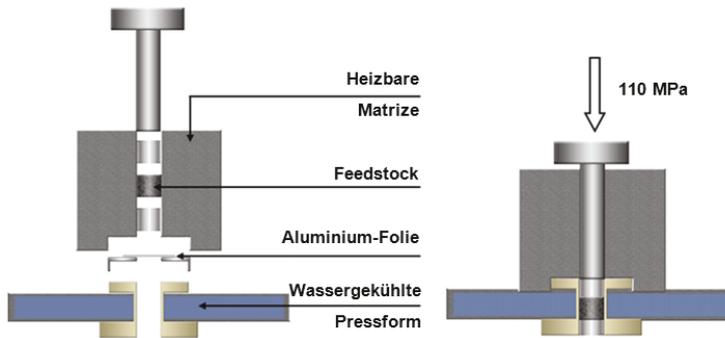
kleiner 200 cm<sup>3</sup> in beheizbaren Aluminium-Tiegeln von Hand homogenisiert. Die über Metallpulverspritzguss prozessierten Feedstocks wurden anschließend noch einmal durch die Schneckeneinheit der Anlage gefördert, um die Homogenität der manuell compoundierten Spritzgussmassen zu verbessern. **Abbildung 3.2** zeigt die verwendeten Komponenten des Systems BS-02 sowie einen fertig compoundierten Feedstock auf NiTi-Basis.



**Abbildung 3.2:** Binderkomponenten des Feedstocksystems BS-02 sowie fertig compoundierte Spritzgussmasse

### 3.2.2 Warmpressen von Referenzproben

Das Verfahren des Warmpressens stellt eine vereinfachte Form des Metallpulverspritzgusses dar und ermöglicht die Verarbeitung kleiner Pulver- bzw. Feedstockmengen. Dadurch kann eine größere Anzahl unterschiedlicher Spritzgussmassen in kurzer Zeit verarbeitet und charakterisiert werden. Eine Vielzahl der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen basiert daher auf warmgepressten Proben. **Abbildung 3.3** zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Warmpresse der Fa. P/O/Weber mit einem Innendurchmesser von 12 mm. Um den Spritzprozess noch besser anzunähern, wurde die Matrize durch eine Kühleinheit modifiziert. Der Feedstock wird zwischen zwei Zylinderstiften in einer heizbaren Matrize aufgeschmolzen. Dabei verhindert ein Aluminiumstreifen den direkten Eintritt der Schmelze in den wassergekühlten Bereich der Pressform. Nach Ablauf einer Haltezeit von einer Minute wird der Feedstock zusammen mit der Aluminiumfolie in die gekühlte Pressform gedrückt und dort für 30 Sekunden verdichtet. Der Pressdruck liegt dabei zunächst bei 110 MPa, nimmt während der Verdichtung jedoch auf ca. 80 MPa ab. Nach dem Entformungsprozess erhält man Probenkörper, die in weiteren Schritten entbindert und gesintert werden können. Aufgrund der Geometrie der vorliegenden Pressmatrize ist es auf die beschriebene Weise jedoch nur möglich zylindrische Formkörper herzustellen.



**Abbildung 3.3:** Skizze der modifizierten Warmpresse P/O-Weber mit einem Innendurchmesser von 12 mm. Aufbau der Warmpresse (a) und Pressvorgang mit einer Last von 110 MPa (b) [91]

### 3.2.3 Herstellung von Brackets über den Metallpulverspritzguss

Für die Herstellung der Brackets wurde die in **Abbildung 3.4** gezeigte Spritzgussanlage verwendet. Es handelt sich um den Maschinentyp BOY XS der Fa. Dr. Boy GmbH & Co. KG. Die Anlage arbeitet hydraulisch mit einer Schließkraft bis 100 kN und wird über eine Procan Alpha Software gesteuert. Eine Plastifiziereinheit mit einem Schneckendurchmesser von nur 16 mm ermöglicht die Verarbeitung geringer Feedstockvolumen ab ca. 50 cm<sup>3</sup>. Auf diese Weise können auch kleine Pulvermengen effektiv verspritzt werden. Das Dosiervolumen ist im Bereich zwischen 0,1-8,0 cm<sup>3</sup> variierbar. Die Anlage ist somit für den Mikrospritzguss besonders geeignet.



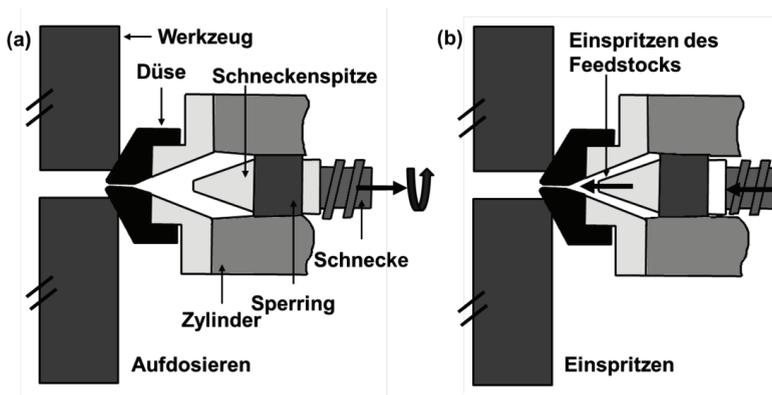
**Abbildung 3.4:** Spritzgussanlage des Maschinentyps BOY XS mit eingebautem Bracket-Formwerkzeug. Die Anlage wurde für die Herstellung der pseudoelastischen NiTi-Brackets verwendet.

#### Spritzgusszyklus

Im Verlauf eines Spritzgusszyklusses gelangt der Feedstock zunächst vom Granulatbehälter in den Zylinder, in dem die Schnecke der Spritzeinheit rotiert. Die Schnecke plastifiziert die Spritzgussmasse und fördert sie vor ihre Stirnseite. Ein durch den Zylinder aufgebrachter Staudruck verhindert dabei ein unkontrolliertes Zurücklaufen der Schmelze und verbessert die Homogenität. Die benötigte Heizenergie zum Aufschmelzen des Feedstocks entsteht zu etwa

60 % aus Friktionswärme, 40 % werden über Heizbänder eingebracht. Befindet sich ausreichend Material vor der Schneckenspritze (Dosiervolumen), wird die Schneckenbewegung gestoppt. Durch Zurückziehen der Einheit wird die komprimierte Spritzgussmasse entlastet und steht für den Füllvorgang bereit.

Beim Einspritzvorgang wird das geschlossene Formwerkzeug mit einer von der Spritzteilgeometrie abhängigen Schließkraft zusammengedrückt. Die Schnecke fährt vor und presst unter hohem Druck die vor ihrer Stirnfläche befindliche Spritzgussmasse in das Werkzeug ein. Sie wirkt dabei wie ein Kolben. Ein Rückschlagring verhindert das Zurückströmen der Masse. Ist die Form gefüllt, baut sich ein kontinuierlich steigender Druck auf bis der an der Anlage eingestellte Einspritzdruck erreicht ist. Die Pulverpartikel sollten dann die maximal erreichbare Packungsdichte aufweisen. Die Schmelze erstarrt nun ausgehend von den Formwänden, das Bauteil friert also von außen langsam ein. Die dadurch bedingte Volumenschwindung wird durch den sogenannten Nachdruck bis zum vollständigen Erstarren kompensiert. Das für die Nachdruckübertragung benötigte Feedstockvolumen muss vor dem Spritzvorgang als Massepolster zusätzlich zum Dosiervolumen aufdosiert werden. Nach Ablauf einer definierten Kühlzeit öffnet sich das Werkzeug und der erstarrte Spritzling wird durch Auswerferstifte ausgestoßen. Die Schnecke dosiert erneut auf und der nächste Spritzzyklus kann beginnen. **Abbildung 3.5** zeigt schematisch die Vorgänge beim Aufdosieren und Einspritzen des Feedstocks in das Formwerkzeug.

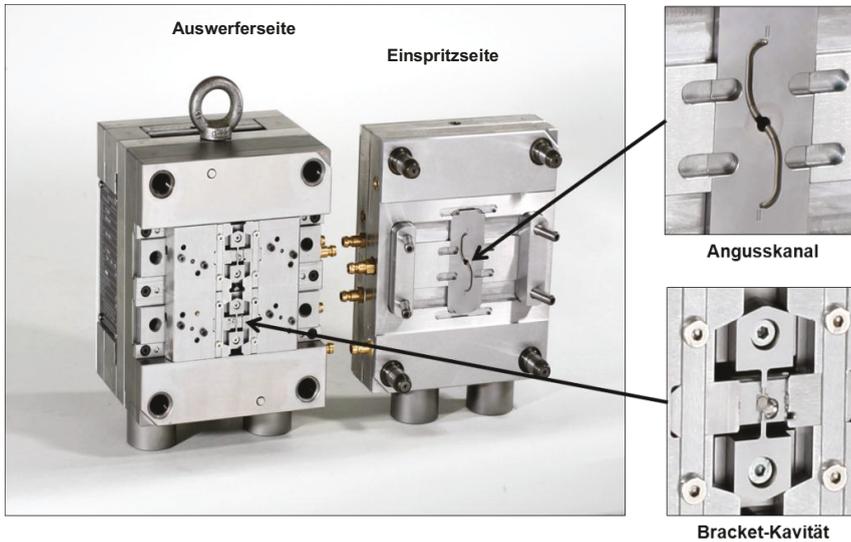


**Abbildung 3.5:** Schematisch dargestellter Einspritzvorgang beim Metallpulverspritzgießen. Aufdosieren der Spritzgussmasse (a) und Einspritzvorgang durch Schneckenanschub (b).

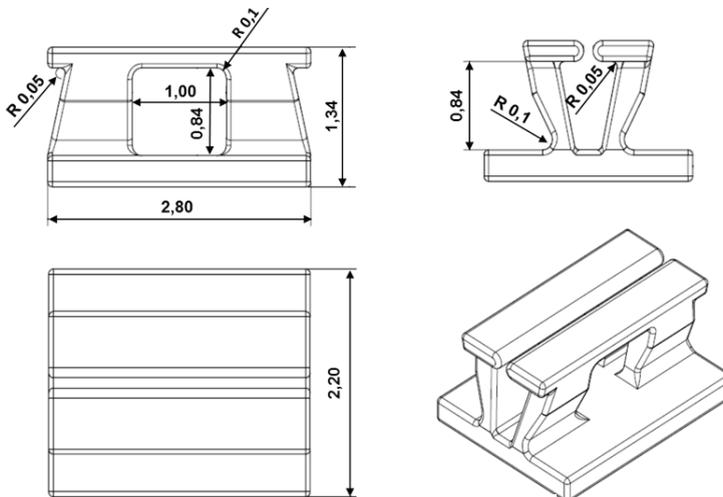
### Formwerkzeug für die Bracketherstellung

Das im ausgebauten Zustand in **Abbildung 3.6** gezeigte Formwerkzeug wurde von der Fa. Schreck Kunststoff-Technik GmbH gefertigt und für die Herstellung der Brackets genutzt. Das Werkzeug ist mit Kühlkanälen versehen und kann im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 90 °C temperiert werden. Zwei Kavitäten, die von jeweils vier Schiebern gebildet werden, ermöglichen die Fertigung von zwei Brackets pro Spritzzyklus. Auf der Einspritzseite sind die Angusskanäle zu erkennen. Diese Seite ist unbeweglich in der

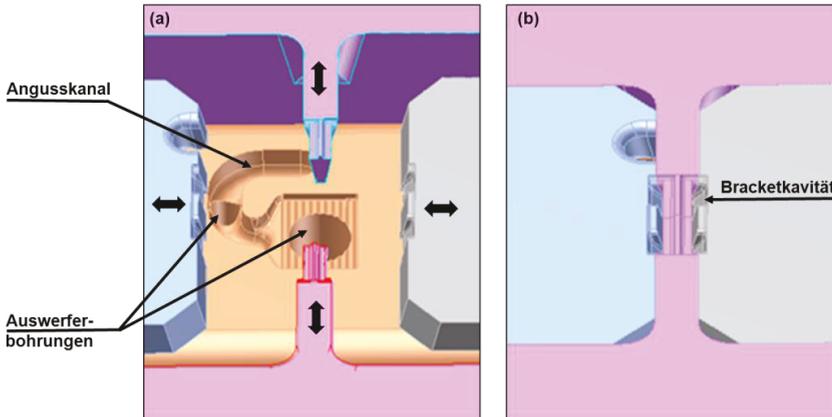
Spritzgussanlage montiert. Der aufgeschmolzene Feedstock wird während des Spritzprozesses durch die Angusskanäle bis in die Bracket-Kavitäten gespritzt. Sie befinden sich auf der Auswerferseite in zweifacher Ausführung zwischen vier vertikal angeordneten Schiebern, die ein Entformen trotz Hinterschneidungen in der Bracketgeometrie ermöglichen. Zum besseren Verständnis zeigt **Abbildung 3.7** eine technische Zeichnung und **Abbildung 3.8** eine dreidimensionale Darstellung der Bracketkavität.



**Abbildung 3.6:** Geöffnetes Formwerkzeug mit zwei Bracket-Kavitäten für die Herstellung pseudoelastischer NiTi-Brackets [103]. Abgebildet sind die Einspritzseite mit Angusskanälen sowie die Auswerferseite mit zwei von Schiebern umgebenen Bracketkavitäten.



**Abbildung 3.7:** Ausschnitt der technischen Zeichnung, nach der das Formwerkzeug für die Herstellung orthodontischer Brackets gefertigt wurde. Alle Maßangaben in mm.



**Abbildung 3.8:** Technische Zeichnung einer Bracket-Kavität im geöffneten Werkzeugzustand. Die Schieber sind für den Auswurfprozess geöffnet (a). Beim Einspritzvorgang formen die geschlossenen Schieber die Bracketkavität (b).

Im geschlossenen Werkzeugzustand bilden die vier Schieber eine Negativform der zu fertigenden Brackets (**Abbildung 3.8a**). Nach dem Spritzprozess fahren die Werkzeughälften auseinander, und die mechanisch mit dem Werkzeug gekoppelten Schieber werden synchron zu diesem geöffnet. In beiden Kavitäten wird das Bauteil durch jeweils zwei Auswerferstifte entformt, die aus der in **Abbildung 3.8a** zu erkennenden Führungen herausfahren und den bereits erstarrten Spritzkörper aus der Form drücken.

## Entbindern, Sintern und zusätzliche Wärmebehandlungen

### *Entbinderungsprozesse*

Die Binderkomponenten der Feedstocksysteme sind für den Formgebungsprozess von entscheidender Bedeutung. Vor Einsetzen des Sinterprozesses ist es nötig, sie nahezu rückstandsfrei aus dem Bauteil zu entfernen. Eine zu hohe Konzentration an Binderrückständen während des Aufheizens auf Sintertemperatur kann durch Ausdehnungs- und Austreibungsprozesse zur Zerstörung des Spritzlings durch Rissbildung führen. Weiterhin ist das organische Bindermaterial eine Quelle für Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen, die das Werkstoffverhalten nach dem Sintern negativ beeinflussen.

Bei den hauseigenen Systemen erfolgt der erste Schritt der Entbinderung durch Lösemittel-extraktion in einem auf 50 °C geheizten n-Hexan-Bad. Die auf Paraffin basierenden Binderkomponenten werden so aus dem Bauteil gelöst. Die Entbinderungszeiten sind in hohem Maße von der Geometrie der Grünlinge abhängig. Während für die filigranen Bracket-Spritzlinge Entbinderungszeiten von 5 h ausreichend waren, wurden warmgepresste Proben mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Höhe von 10 mm für 48 Stunden entbindert. Durch Wiegen der Komponenten konnte gezeigt werden, dass die in Hexan löslichen Bestandteile des Feedstocksystems dann vollständig entfernt sind. Der geringe Restanteil der in Hexan nicht löslichen Binderkomponenten reicht aus, um die Spritzlinge bis zum Sinterprozess formstabil

zu halten; die mechanische Stabilität ist in diesem Zustand jedoch besonders bei komplex geformten Geometrien sehr gering.

Das Feedstocksystem BS-Referenz der Fa. PolyMIM enthält als Hauptbestandteil wasserlösliches Polyethylenglycol [104]. In diesem Fall wird gemäß den Herstellerangaben ein auf 50 °C temperiertes Wasserbad für die Lösungsmittellentbinderung verwendet.

Der zweite Entbinderungsschritt wird thermisch in einem Vakuumofen der Fa. Thermal Technologies durchgeführt und unterscheidet sich bei den drei verschiedenen Bindersystemen lediglich durch Temperatur und Haltezeiten. Die Proben wurden auf Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln positioniert und mit porösem Titan als Gettermaterial abgedeckt. Mögliche Verunreinigungen der Ofenkammer wurden somit abgefangen und der Verunreinigungsgehalt im fertig gesinterten NiTi-Bauteil konnte signifikant gesenkt werden [7]. Um die Entbinderung durchzuführen, wurde der Ofen zunächst auf einen Kammerdruck < 0,09 mbar evakuiert. Die Entbinderung selbst erfolgt jedoch nicht in Vakuum. Um das organische Bindermaterial effektiv von den Proben abzutransportieren, wurde der Ofenraum mit 10 l Argon pro Minute durchströmt. Der maximale Kammerdruck betrug dabei 14 mbar. In **Tabelle 3.5** sind die Entbinderungsparameter, die sich für die verschiedenen Bindersysteme und Bauteilgeometrien als geeignet erwiesen haben, zusammengefasst.

**Tabelle 3.5:** Zusammenfassung der Prozessparameter, die für die Entbinderung der verschiedenen Feedstocksysteme und Bauteilgeometrien gewählt wurden. Nomenklatur: WP = Warmpressen, MIM = Metal-Injection-Moulding.

Feedstocksystem	Bauteilgeometrie	Entbinderung				
		1. chemisch			2. thermisch	
		Lösemittel	Temperatur	Zeit	Temperatur	Zeit
BS-01, BS-02	Zylinder d = 12 mm, h ≈ 10 mm (WP)	n-Hexan	50 °C	48 h	500 °C	2 h
BS-01, BS-02	Bracket (MIM)	n- Hexan	50 °C	5 h	500 °C	2 h
BS-Referenz	Zylinder d = 12 mm, h ≈ 10 mm (WP)	Wasser	50 °C	6 h	600 °C*	2 h
BS-Referenz	Bracket (MIM)	Wasser	50 °C	3 h	600 °C*	2 h

\* Entbinderungstemperatur nach Herstellerangaben

### Sintervorgang

Direkt nach dem Entbindern wird der Ofen auf Hochvakuumbetrieb umgeschaltet, die Temperatur erhöht und somit der Sintervorgang eingeleitet. Haltezeiten und Sintertemperaturen wurden materialspezifisch gewählt, sie sind in **Tabelle 3.6** zusammengefasst. Der Kammerdruck im Ofen betrug < 10<sup>-3</sup> mbar und lag damit im Hochvakuumbereich.

**Tabelle 3.6:** Zusammenfassung der für die verschiedenen Feedstocksysteme verwendeten Sinterparameter. Der Ofendruck betrug bei allen Sintergängen  $< 10^{-3}$  mbar.

Material	Temperatur [°C]	Aufheizrate und Abkühlrate [°C/min]		Haltezeit [h]
		Entbindern (bis 500 °C)	Sintern	
NiTi	1240 bzw. 1250	1	5	10
NiTi+Nb	1125 (Festphasensintern)	1	5	15
NiTi+Nb	1185 (Flüssigphasensintern)	1	5	10
Ti6Al4V	1250	1	5	2
316L	1000	1	5	1

### Zusätzliche Wärmebehandlungen

Die geringe Abkühlrate im Vakuumofen führt bei der Sinterung von NiTi zur bereits beschriebenen Bildung der titanreichen  $Ni_4Ti_3$ -Phase, die sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch das Umwandlungsverhalten beeinflusst. Der kritische Temperaturbereich von 600-350 °C wird bei üblichen Abkühlraten in ungefähr einer Stunde durchlaufen. Um einen definierten und reproduzierbaren Zustand der Proben zu erreichen, wurden die gesinteren Proben daher einer Lösungsglühung mit anschließendem Abschreckvorgang unterzogen. Der dazu benutzte Ofen ist eine Sonderanfertigung der Fa. HTM Reetz GmbH. Er besteht aus einem senkrecht positionierten Sinterkorundrohr, unter dem ein Abschreckbad aufgestellt werden kann. Das Rohr ist auf  $10^{-5}$  mbar evakuierbar. Auf dem oberen Flansch sitzt ein Gehäuse mit Drehstift, an dem die Probe aufgehängt wird. Durch Fluten des Ofens mit Argon nach der Wärmebehandlung und damit steigendem Druck im Korundrohr öffnet sich durch die Schwerkraft eine Klappe am unteren Flansch. Wird in diesem Moment der Stift am oberen Flansch gelöst, fällt die Probe in den darunterliegenden mit Eiswasser gefüllten Auffangbehälter. Somit sind eine minimale Aufenthaltszeit in sauerstoffhaltiger Atmosphäre und ein rapider Abkühlvorgang im Abschreckmedium gewährleistet. Die Lösungsglühung mit anschließendem Abschrecken wurde jeweils bei einer Temperatur von 950 °C für eine Stunde durchgeführt. Auch die gezielte Ausscheidung von  $Ni_4Ti_3$  zum Anpassen der Umwandlungstemperaturen wurde in dem beschriebenen Ofen durchgeführt. Die Haltezeit lag bei einer Stunde, die Temperaturen wurden zwischen 500 °C und 550 °C variiert.

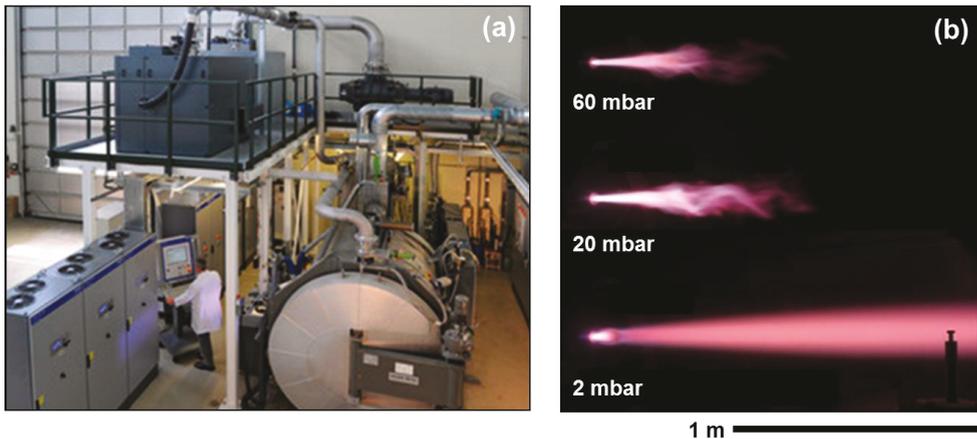
### 3.3 Niederdruckplasmaspritzen von NiTi-Kavitationsschutzschichten

Für die Abscheidung der NiTi-Schichten zur Herstellung kavitationsbeständiger Oberflächen wurde ein F4 Plasma-Brenner der Fa. Sulzer Metco verwendet. Als Substrate wurden Zylinder mit einem Radius von 16 mm und einer Höhe von 10 mm aus austenitischem Stahl (1.4301) genutzt. Die Substrate wurden sandgestrahlt, um einen besseren Schichtverbund zu gewährleisten. Nach Einbau in die Vakuumkammer mit einem Spritzabstand von 275 mm zum Plasmabrenner erfolgte zunächst ein Aufheizen des Grundwerkstoffs durch die Plasmaflamme auf 750 °C. Die Temperatur wurde dabei mittels Infrarot-Pyrometer des Typs IR-AP

3CG der Fa. Chino bestimmt. Anschließendes Sputtern des Substrats mit einem Sputterstrom von 25 A diente dem Reinigen und der Aktivierung der Oberfläche. Im nächsten Schritt wurde der Beschichtungsprozess gestartet. Durch eine von der Firma Siemens entwickelte CNC-Steuerung konnten während der Schichtabscheidung sowohl der Brenner verfahren als auch das Substrat rotiert werden. Der Beschichtungsprozess erfolgte zyklisch, indem die Probe in einem Meandermuster mehrmals vom Plasmastrahl überlaufen wurde. Oberflächenrauigkeiten der Substrate und Spritzparameter wurden, wie in **Tabelle 3.7** dargestellt, variiert. Definierte Schichtdicken konnten über die Anzahl der Spritzzyklen abgeschieden werden. **Abbildung 3.9** zeigt die verwendete Anlage und den Plasmastrahl bei drei verschiedenen Kammerdrücken. Beim Niederdruckplasmaspritzen werden Drücke von ca. 50-200 mbar verwendet. Werden noch geringere Drücke genutzt, spricht man von einem VLPPS-Prozess (Very Low Pressure Plasma Spraying). Dieses Verfahren kam jedoch für die Herstellung der NiTi-Schichten aufgrund des hohen Dampfdrucks der Legierung nicht zum Einsatz. Die auf die Substrate aufgebrachtene NiTi-Schichten wurden nach dem Spritzvorgang in der Vakuumkammer bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die durch diesen langsamen Abkühlprozess entstehende Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-Phase zu unterdrücken, wurden einige Schichten nach Entnahme der Proben aus der LPPS-Anlage vom Substrat getrennt und anschließend einer Lösungsglühung unterzogen (850 °C, 2 h, Abschrecken in Eiswasser). Weitere Schichten wurden bei 1250 °C für 10 h im Vakuumofen wärmebehandelt, um die Mikrostruktur zu homogenisieren und eine Vergleichbarkeit zu den drucklos gesinterten NiTi-Proben herzustellen. Für alle Versuche kam der Grobanteil der nickelreichen Pulvercharge (NiTi-01) zum Einsatz.

**Tabelle 3.7:** Zusammenfassung der für den LPPS-Prozess verwendeten Spritzparameter. Für die Versuche wurde der Grobanteil der Pulvercharge 1026-3 (Pulver NiTi-01) verwendet.

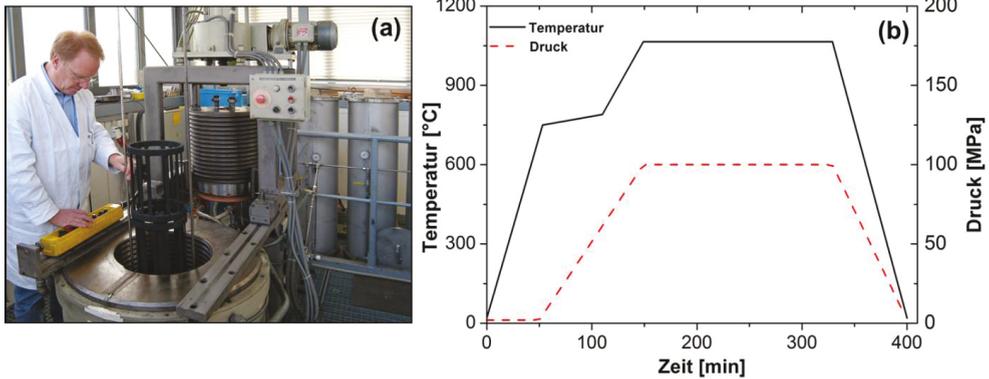
LPPS Spritzparameter	Parametersatz A	Parametersatz B
Strahlmittel Substrat	0,42-0,6 mm	0,7-1,0 mm
Strom / Plasmaleistung	640 A / 45 kW	700 A / 50 kW
Plasmagas	50 slpm Ar / 9 slpm H <sub>2</sub>	50 slpm Ar / 9 slpm H <sub>2</sub>
Prozessdruck	60 mbar	60 mbar
Fördergas / Pulverförderrate	2*1,7 slpm Ar / 15%	2*1,7 slpm Ar / 15%
Sputterstrom	25 A	25 A
Spritzdistanz	275 mm	275 mm
CNC-Geschwindigkeit	440 mm/s	440 mm/s
Anzahl der Spritzzyklen	1, 6, 12, 18, 24	1, 7, 16, 20, 26



**Abbildung 3.9:** LPPS-Anlage des IEK-1 bei Inbetriebnahme (a). Aufnahme des Plasmastrahls (Argon / Helium) bei drei verschiedenen Kammerdrücken. Links im Bild befindet sich der Brennerausgang, rechts ist der Substrathalter erkennbar. Die Belichtungszeit beträgt 1/6400 s (b).

### 3.4 Heißisostatisches Pressen zur Herstellung von NiTi-X-Klemmringen

Die ternären NiTi-Systeme wurden über das Verfahren des heißisostatischen Pressens hergestellt (**Abbildung 3.10**). Zunächst erfolgte ein Mischvorgang des vorlegierten NiTi-Pulvers (NiTi-02) mit den Elementpulvern Niob, Silber oder Wolfram in der gewünschten Zusammensetzung. Der Anteil des Elementpulvers wurde dabei jeweils auf 3 at.% und 9 at.% des zulegierten Elements eingestellt (Nomenklatur: NiTi-3Nb, NiTi-9Nb, NiTi-3Ag, NiTi-9Ag, NiTi-3W, NiTi-9W). Binäres NiTi-Pulver wurde als Referenzmaterial verwendet. Um die Homogenität zu erhöhen und Agglomerate aufzubrechen, erfolgte ein Homogenisieren in einer PE-Flasche mit Hilfe eines Taumelmischers unter Zugabe von Ethanol und Zirkonoxid-Kugeln mit einem Durchmesser von 10 mm. Der Mischvorgang wurde über einen Zeitraum von 4 h durchgeführt. Nach einem Trocknungsprozess über 48 h bei 60 °C im Trockenschrank wurden die Pulvermischungen in zylindrische Stahlkapseln (Material 1.4571) mit einem Außendurchmesser von 18 mm bzw. 38 mm, einer Wandstärke von 1 mm und einer Länge von 70 mm gegeben. Zur Vermeidung von Segregationsprozessen ist jeweils eine geringe Pulvermenge eingefüllt und durch uniaxiales Pressen mit einer Presskraft von 60 MPa vorverdichtet worden. Anschließend wurden die Kapseln unter Vakuum durch Elektronenstrahlschweißen gasdicht verschlossen und in einer heißisostatischen Presse mit Grafitofen der Fa. EPSI bei einer Temperatur von 1065 °C (Eutektikum Ti-Fe: 1085 °C), einem Druck von 100 MPa und einer Haltezeit von 3 h verdichtet. Die Heiz- und Kühlraten lagen bei 15 K/min und die Druckbeaufschlagung erfolgte durch Argon. Nach dem Pressvorgang wurde das Kapselmaterial mechanisch entfernt und durch Drahterodieren die gewünschte Endgeometrie (Klemmringe, Zugproben, Plättchen für biologische Untersuchungen) herausgearbeitet. Alle Proben wurden bei 950 °C für 1h lösungsgeglüht und abgeschreckt, um das unkontrollierte Auftreten der metastabilen Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-Phase zu vermeiden.



**Abbildung 3.10:** Heißisostatische Presse beim Beladungsvorgang (a) sowie Druck- und Temperaturprogramm für die Prozessierung der in dieser Arbeit verwendeten NiTi- und NiTi-X-Pulver (b). Die Haltezeit bei 1065°C und einem Druck von 100 MPa betrug 3h.

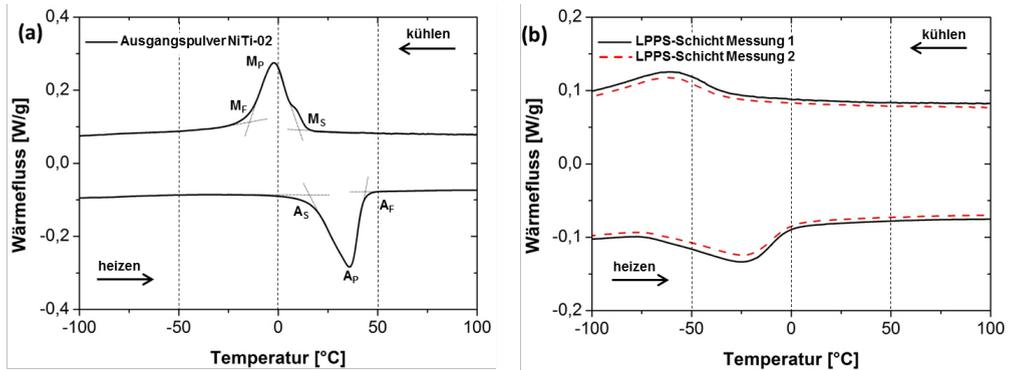
### 3.5 Charakterisierungsmethoden

#### Dynamische Differenzkalorimetrie und Sondermethoden

Mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wurden die Phasenumwandlungstemperaturen der NiTi-Proben ermittelt. Das Verfahren basiert auf der Bestimmung von aufgenommener und abgegebener Wärmemenge einer Probe unter isothermen Bedingungen bzw. während einer vorprogrammierten Aufheiz- oder Abkühlrate. Ein Tiegel mit dem zu untersuchenden Probenmaterial und ein zweiter Tiegel ohne Inhalt als Referenz durchlaufen das gleiche Temperaturprogramm. Temperaturunterschiede zwischen Probe und Referenztiegel werden vom Gerät gegen Null geregelt. Wärmestromdifferenzen, die zwischen der Messprobe und der Referenzprobe aufgrund von exo- oder endothermen Prozessen (z.B. Phasenumwandlungen) entstehen werden ermittelt, indem die für den Temperaturengleich benötigte elektrische Energie gemessen wird. Wird der Wärmefluss bezogen auf die Probenmasse über der Temperatur aufgetragen, entstehen Messkurven, wie in **Abbildung 3.11a** exemplarisch für eine NiTi-Probe dargestellt. Die eingezeichneten Umwandlungstemperaturen  $M_F$ ,  $M_P$ ,  $M_S$  (exotherme martensitische Umwandlung) und  $A_S$ ,  $A_P$ ,  $A_F$  (endotherme austenitische Umwandlung) wurden durch Tangentenschnittpunkte bestimmt. Die Punkte entsprechen jeweils dem Beginn der Phasenumwandlung, der maximalen Umwandlungsrate und dem Ende der Phasenumwandlung. Sie zeigen somit an, in welchem Temperaturbereich der Formgedächtniseffekt genutzt werden kann.

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden in einer Messzelle der Anlage TA Instruments (TYP 2920 MDSC) an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Die Proben wurden dazu in Stücke von ca. 50 mg Masse getrennt, mit Schleifpapier der Körnung 400 entgratet und in Aluminiumtiegeln mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min in einem Temperaturbereich von -150 bis +150 °C erwärmt bzw. abgekühlt. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens sowie Einflüsse der Probenpräparation (Trennen, Abschleifen der

Oxidschichten) wurden an plasmagespritzten, lösungsgeglühten NiTi-Schichten überprüft. Zwei Proben, die zuvor die gleichen Prozessschritte durchlaufen hatten aber unterschiedlich präpariert wurden (Messung mit Oxidschicht bzw. Messung nach Abschleifen der Oxidschicht), zeigen nahezu identische Wärmeflüsse im DSC-Diagramm (**Abbildung 3.11b**). Ein Einfluss des Präparationsvorgangs auf die Messergebnisse durch eventuelles Einbringen von spannungsinduziertem Martensit konnte somit ausgeschlossen werden.



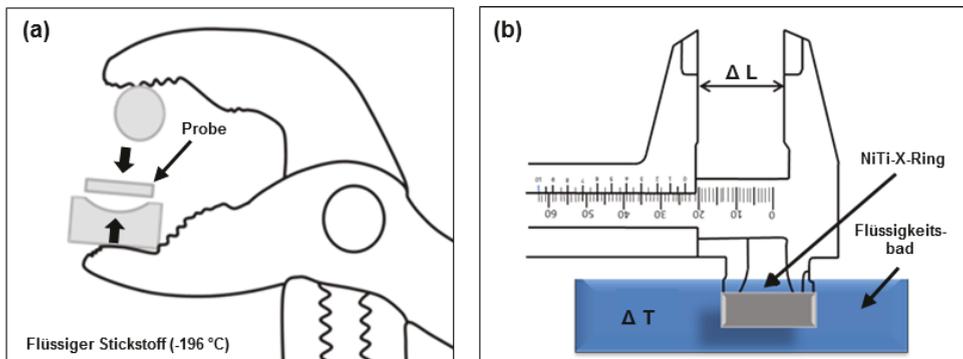
**Abbildung 3.11:** Typischer Verlauf einer DSC-Messung von NiTi-Proben mit einstufigem Umwandlungsverhalten (a). Nachweis der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse am Beispiel einer über Niederdruckplasmaspritzen hergestellten NiTi-Schicht (NiTi-01), aus der zwei Proben für die Messungen herauspräpariert wurden (b).

Bei den über heißisostatisches Pressen hergestellten ternären NiTi-X-Legierungen wurde der Einfluss des zum NiTi zulegierten Elements auf die Temperaturhysterese untersucht. Hierzu wurde zunächst im martensitischen Zustand, also während sich die Probe in der Tieftemperaturphase befand, eine pseudoplastische Verformung des Werkstoffs durchgeführt. Die mit der plastischen Deformation der duktilen Nb- bzw. Ag-Phase erwartete Erweiterung der Hysterese wurde charakterisiert, indem beim anschließend folgenden Aufheizprozess die Änderung der  $A_S$ -Temperaturen in Abhängigkeit des Umformgrades ermittelt wurde. Für die Messung mussten die Proben also in der Tieftemperaturphase deformiert und anschließend in diesem Zustand in der Messzelle der DSC-Anlage positioniert werden, ohne dass ein Temperaturanstieg oberhalb  $A_S$  erfolgte. Die  $A_S$ -Temperaturen lagen entsprechend zuvor durchgeführter DSC-Analysen an unverformtem Material bei 9 °C für NiTi-9Nb, bei -32 °C für NiTi-9Ag und bei -48 °C für NiTi-9W. Eine messtechnische Herausforderung lag im geringen Durchmesser des DSC-Tiegels von 5 mm, der entsprechend klein dimensionierte Proben voraussetzte. Trotzdem musste eine stabile Kontaktfläche zum Tiegelboden gewährleistet sein, um den Wärmefluss auch bei einsetzendem Formrückgang durch den Einweg-Formgedächtniseffekt zu ermöglichen. Die geringe zulässige Probengröße erschwerte wiederum den Deformierungsvorgang, der in flüssigem Stickstoff bei -196 °C durchgeführt wurde. Letztendlich wurde eine Probengeometrie mit den Abmaßen 5 mm \* 2 mm \* 1 mm gewählt. Die Probenkörper wurden mit der in **Abbildung 3.12a** schematisch dargestellten Vorrichtung und einer handelsüblichen Rohrzanze in einem Bad aus flüssigem Stickstoff verformt. Anschließend erfolgte bis zur Durchführung der Messung eine Lagerung in Trockeneis

(-79°C) und vor der Positionierung in der vorgekühlten Messzelle der DSC-Anlage noch einmal ein Bad in Flüssigstickstoff.

Bei der beschriebenen Methode kam es durch die vor Messbeginn in flüssigem Stickstoff tiefgekühlten Proben zu einer unvermeidbaren Reifbildung und damit zum Einbringen von gefrorenem Wasser in die Messzelle. Endotherme Prozesse bei den Phasenübergängen fest-flüssig-gasförmig während des Aufheizvorgangs beeinflussten die Messergebnisse und überlagerten teilweise die NiTi-Phasenumwandlung. Aus diesem Grund wurde nach einer weiteren, anwendungsnahe Möglichkeit gesucht, mit deren Hilfe die  $A_S$ -Temperatur bestimmt werden konnte:

Aus heißisostatisch gepresstem Probenmaterial wurden durch Drahterodieren Ringe mit einem Außendurchmesser von 9 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm gefertigt, in flüssigem Stickstoff über einen Dorn gepresst und auf diese Weise um 6 % aufgeweitet (Wert der Aufweitung auf den Innendurchmesser bezogen). Im Anschluss wurden die Ringe im gekühlten Zustand ( $T < A_S$ ) unverzüglich in einen Messschieber eingespannt und dann kontrolliert aufgeheizt (**Abbildung 3.12**).



**Abbildung 3.12:** Vorrichtung zum Deformieren der NiTi-X-Proben ( $X = \text{Nb, Ag, W}$ ) bei Temperaturen unterhalb der jeweiligen  $M_F$ -Temperatur in flüssigem Stickstoff (a) und Bestimmung der  $A_S$ -Temperatur durch Messung des einsetzenden Schrumpfprozesses an einem Klemmring in einem sich langsam erwärmenden Fluid (b).

Der einsetzende Phasenübergang vom Martensit zu Austenit ( $A_S$ -Temperatur) führte zum erwarteten Schrumpfen des Rings, das über den Messschieber als lineare Abnahme des Innendurchmessers detektiert werden konnte. Bei der NiTi-9Nb-Legierung waren hohe Umwandlungstemperaturen zu erwarten, dementsprechend wurde für den Aufheizprozess ein Wasserbad verwendet, welches über eine Heizplatte langsam erwärmt wurde. Bei den NiTi-W- und NiTi-Ag-Legierungen liegt die austenitische Phasenumwandlung weit unter 0 °C (NiTi-9W:  $A_S = -48$  °C, NiTi-9Ag:  $A_S = -32$  °C, beide gemessen im unverformten Zustand). Eine Kältemischung aus Trockeneis und Ethanol (-72 °C), die sich während der Sublimation des Eises langsam auf Raumtemperatur erwärmte, diente hier als temperaturübertragendes Medium. Sowohl im Wasserbad als auch im Trockeneis-Ethanol-Bad wurde die Temperatur über ein Thermoelement (Ni-CrNi) kontinuierlich aufgezeichnet und parallel dazu die Längenangaben des Messschiebers notiert.

---

## Metallographie

### *Probenpräparation und Lichtmikroskopie*

Um die Mikrostruktur und Porosität der Proben zu untersuchen, wurde eine Vielzahl von Querschliffen angefertigt. Die Einbettung der Proben erfolgte in Araldit der Fa. Ciba, einem auf Epoxid-Harz basierendem Einbettmittel, in einem Vakuumeinbetttopf der Fa. Buehler. Durch den beim Einbettvorgang vorliegenden Unterdruck von 180 mbar wurde eine vollständige Infiltrierung der Proben auch bei offener Porosität gewährleistet. An einer Präparationsmaschine der Fa. Struers wurden die eingebetteten Proben anschließend mit SiC-Schleifpapier bis zu einer minimalen Körnung von 4000 geschliffen. Es folgte eine je 60 minütige Politur mit 3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  Diamantsuspension. Die Finalpolitur wurde 90 Minuten lang mit einer SiO<sub>2</sub>-Suspension der Partikelgröße 50 nm durchgeführt. Die Untersuchung der Querschliffe erfolgte durch ein Lichtmikroskop der Fa. Olympus des Typs PMG3.

### *Rasterelektronenmikroskopie*

Mikrostruktur und Bruchflächen der hergestellten Proben sowie Schadensbilder kavittierter NiTi-Schichten wurden an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs Ultra 55 der Fa. Zeiss untersucht.

Für die Erstellung von topographischen Bildern wurden bevorzugt Sekundärelektronen (SE) genutzt, die bei Kollision mit den Primärelektronen des Elektronenstrahls aus ihrem Atomorbital gestoßen werden und die Probe anschließend verlassen. Diese niedrig energetischen Elektronen treten nur aus dem Oberflächenbereich der Probe aus und ermöglichen somit eine hohe laterale Auflösung.

Über die Auswertung von Rückstreuелеktronen (BSE) können Bereiche unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sichtbar gemacht werden. Dieser Materialkontrast beruht auf den Ordnungszahlen der Elemente. Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung und entsprechend hell erscheinende Bildbereiche, leichte Elemente streuen nur wenige Elektronen zurück und erscheinen daher dunkler. Der BSE-Kontrast wurde für die Darstellung der in den NiTi-Legierungen auftretenden Phasen verwendet.

Bei der energiedispersiven Röntgen-Analyse (EDX) wird der Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops dazu benutzt, die Probe zur Abstrahlung charakteristischer Röntgenstrahlung anzuregen. Die erzeugte Röntgenstrahlung wird detektiert und lässt Rückschlüsse über die im Werkstoff vorhandenen Elemente zu.

### *Transmissionselektronenmikroskopie*

Werden höher vergrößerte Aufnahmen benötigt, beispielsweise um Versetzungen oder fein verteilte Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-Ausscheidungen in der NiTi-Legierung zu untersuchen, ist die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops nicht ausreichend hoch. In diesem Fall kann die Transmissions-

elektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt werden. TEM-Untersuchungen wurden bei den NiTi-Ag- und NiTi-W-Legierungen an den Grenzflächen der einzelnen Phasen durchgeführt. Im Gegensatz zum REM durchstrahlt der Elektronenstrahl des TEM das zu untersuchende Objekt. Die Proben müssen hierfür sehr dünn präpariert werden. Die Präparation erfolgte mit Hilfe eines fokussierten Gallium-Ionenstrahls, mit dem dünne Lamellen aus dem Material herausgeschnitten wurden (Focused Ion Beam, FIB). Die Lamellen wurden anschließend auf einem Probenhalter befestigt und bis zur Elektronentransparenz ausgedünnt. Die anschließende mikroskopische Untersuchung erfolgte an einem TEM des Typs CM 20 der Firma Phillips und einem Tecnai F20 der Fa. FEI mit Beschleunigungsspannungen von jeweils 200 kV. Die verwendeten Geräte können sowohl im Abbildungsmodus als auch im Beugungsmodus betrieben werden. Im Abbildungsmodus werden Phasenbestandteile oder Ausscheidungen dargestellt. Im Beugungsmodus ist es möglich, die Kristallstruktur zu bestimmen und Gefügebestandteile zu identifizieren. Sowohl die Probenpräparation als auch die TEM-Untersuchungen wurden am FZJ im Ernst-Ruska-Zentrum durchgeführt.

## Dichtebestimmung

### *Dichtebestimmung nach Archimedes*

Die Dichte der heißstatisch gepressten Proben wurde entsprechend der Auftriebsmethode nach Archimedes mit einer Waage des Typs XS 204 der Fa. Mettler Toledo durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Trockenmasse ( $m_{\text{trocken}}$ ) der Probe und anschließend ihr Gewicht unter Wasser ( $m_{\text{Wasser}}$ ) bestimmt. Unter Berücksichtigung der Wassertemperatur, die den Auftrieb des Körpers beeinflusst, wurde die Probendichte nach folgender Formel bestimmt:

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{(m_{\text{trocken}} - m_{\text{Wasser}})} * \rho_{\text{Wasser}} \quad \text{(Gleichung 3.2)}$$

### *Bestimmung der Restporosität nach dem Sintern*

Um die Restporosität der warmgepressten- oder über Metallpulverspritzguss hergestellten Proben abschätzen zu können, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen angefertigt. An diesen wurden über ein bildanalytisches Verfahren Porositätsbestimmungen mit der Software analySIS® pro durchgeführt. Durch den deutlichen Kontrast zwischen Poren und Werkstoff ist es möglich, anhand des Histogramms des Bildes scharf abgegrenzte Helligkeitsschwellwerte für Poren und Werkstoff festzusetzen. Die Software bestimmt anschließend anhand dieser Information den prozentualen Flächenanteil der Poren.

## Rheologische Messungen

Der Einfluss des Feststoffgehalts im Feedstock auf dessen Viskosität wurde mithilfe eines Zweikanal-Kapillarviskosimeters des Typs RH 2200 der Fa. Malvern anhand des Bindersystems BS-01 untersucht. Das Gerät ist gut geeignet, um Viskositäten für die beim Metallpulverspritzguss üblichen Scherraten von  $1.000 \text{ s}^{-1}$  –  $100.000 \text{ s}^{-1}$  zu bestimmen [85]. Bei dem Messverfahren wird der aufgeschmolzene Feedstock mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch eine Kapillare bekannter Geometrie gepresst. Über den Volumenfluss kann die Scherrate nach **Gleichung 3.3** berechnet werden. Der Fließwiderstand der Spritzgussmasse führt zu einem Druckabfall in der Kapillare. Dieser wird ermittelt und kann zur Bestimmung der Scherspannung genutzt werden (**Gleichung 3.4**). Die Viskosität lässt sich schließlich aus dem Quotienten von Scherspannung und Scherrate bestimmen.

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (\text{Gleichung 3.3})$$

$$\tau = \frac{R \cdot \Delta P}{2L} \quad (\text{Gleichung 3.4})$$

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{Gleichung 3.5})$$

$\gamma$  = Scherrate

$\Delta P$  = Druckdifferenz

$\eta$  = Viskosität

$R$  = Radius

$Q$  = Volumenstrom

$L$  = Länge der Kapillare

$\tau$  = Scherspannung

Druckverluste am Eingang der Kapillare sowie Abweichungen des Feedstocks vom Verhalten einer Newton'schen Flüssigkeit erfordern eine Korrektur des gemessenen Wertes. Bagley-Korrektur und Rabinowitch-Korrektur werden vom Messsystem automatisch durchgeführt. Nähere Informationen über diese Korrekturverfahren sind in entsprechender Literatur zu finden [101].

Die für die Versuche verwendete Kapillare hatte einen Durchmesser von  $d = 1 \text{ mm}$ , die Vorschubgeschwindigkeit der Pressstempel wurde zwischen  $7,7 \text{ mm/min}$  und  $38,4 \text{ mm/min}$  variiert, um verschiedene Scherraten zu erreichen. Das Bindersystem BS-Referenz ließ sich, selbst bei der Verwendung von Kapillaren mit größerem Durchmesser ( $d = 2 \text{ mm}$ ), nicht verarbeiten. Der Feedstock war zu viskos, um von der in ihrer maximalen Presskraft beschränkten Anlage durch die Kapillare gedrückt zu werden.

## Oberflächencharakterisierung

### *Weißlichttopograph*

Rauhigkeitsmessungen an den gesinterten Brackets wurden nach DIN EN ISO 4288 mit einem Weißlichttopographen des Typs CT 350T der Firma Cyber-Technologie mit einem CHR-1000-Sensorkopf durchgeführt. Die Interferenz breitbandigen Lichts (Weißlicht) wird bei diesem Verfahren ausgenutzt, um 3-D Profilmessungen durchzuführen. Beim Messvorgang wird das Licht der Weißlichtquelle von einem Strahlteiler in einen Mess- und einen Referenz-

strahl aufgeteilt. Der Messstrahl wird an der Oberfläche der Probe reflektiert, wieder in den Referenzstrahl eingekoppelt und interferiert mit diesem in Abhängigkeit der Oberflächentopographie und der zugeordneten Position des Messobjektes. Über die so erhaltenen Positionswerte können Rauigkeiten erhalten oder 3D-Profile erstellt werden.

### *Konfokales Lasermikroskop*

Für die Untersuchung der Kavitationsschäden an den niederdruckplasmagespritzten NiTi-Schichten wurde ein konfokales Lasermikroskop des Typs VK9700 der Fa. Keyence, Japan eingesetzt. Bei dieser Technik rastert ein auf eine Ebene fokussierter Laserstrahl die Probe ab. Die Intensitäten des reflektierten Lichts, das aus einem im Fokus liegenden Bereich der Probe kommt, wird gemessen und zu einem Bild zusammengesetzt. Wurde der Messbereich vollständig abgerastert, wird der Vorgang mit einem leicht versetzten Fokuspunkt wiederholt. Alle so entstehenden Bilder werden anschließend addiert und liefern hochaufgelöste Informationen über die Topographie der vermessenen Probe. Für die in der Arbeit gezeigten Bilder wurde eine laterale Auflösung von 120 nm und eine Tiefenauflösung von 20 nm verwendet.

### **Röntgendiffraktometrie**

Über Röntgendiffraktion (XRD) wurde an einem Gerät der Fa. Brunker (Typ D4 Endeavor) der Phasenbestand der NiTi-Legierungen bestimmt. Es kam eine Cu-k-alpha Röhre zum Einsatz. Das Verfahren beruht auf der Beugung eines monochromatischen Röntgenstrahls an der Kristallstruktur der Probe. Wenn eine Schar paralleler Netzebenen des Kristalls mit charakteristischem Netzebenenabstand die von Bragg entwickelte Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{(Gleichung 3.6)}$$

erfüllt, kommt es zu konstruktiver Interferenz der Röntgenstrahlung und damit zu einem Signal am Detektor ( $n$  = Beugungsordnung,  $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  = Gitterebenenabstand und  $\theta$  = Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene). Während der Messung werden verschiedene Winkel des einfallenden Röntgenlichts abgefahren. Im Beugungsdiagramm, in dem die vom Detektor aufgenommene Intensität über dem Winkel aufgetragen wird, entstehen Peaks, die bestimmten Gitterparametern und somit einer bestimmten Kristallstruktur zugeordnet werden können.

### **Dilatometermessungen an Pulverschüttungen**

Anhand von Dilatometermessungen wurde das Sinterverhalten von NiTi-Pulverschüttungen betrachtet. Dilatometrie ist eine Messmethode, bei der thermisch induzierte Dimensionsänderungen des untersuchten Materials erfasst werden. Die Versuche wurden an der Ruhr-Universität Bochum am Lehrstuhl für Werkstofftechnik durchgeführt. Es wurden die Pulver NiTi-02, NiTi-05, sowie Pulvermischungen aus NiTi-02 + Ti-01 sowie NiTi-05 + Ti-01 charakterisiert. Somit konnte der Einfluss der Partikelgröße, sowie die Zugabe von elementarem

Ni- oder Ti-Pulver zum vorlegierten NiTi, auf das Sinterverhalten untersucht werden. Zum Einsatz kam ein Dilatometer des Typs L75VX der Fa. Linseis. Der Geräteaufbau ist vertikal angeordnet, es können daher auch lose Pulverschüttungen charakterisiert werden. Eine Vorverdichtung des Pulvers oder der Einsatz von Bindemitteln ist somit nicht notwendig. Für die Messung wurde das Pulver in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit 8 mm Durchmesser gefüllt und mit einem ebenfalls aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehenden Stempel abgedeckt. Der Tiegel wurde zwischen einem Messstempel und einem Messgestänge mit einer geringen Anpresskraft von 500 mN fixiert. Die Längenänderung der Probe während des Versuchs konnte über einen mit dem Messstempel gekoppelten induktiven Wegaufnehmer erfasst werden. Um die thermisch verursachte Längenänderung des Messstempels und Messgestänges zu kompensieren, wurde jeweils parallel eine Messung an einem nicht mit Pulver befüllten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Referenzkörper durchgeführt. Die Versuche erfolgten im Hochvakuum bei  $10^{-5}$  mbar. Die Ofenkammer wurde vor Versuchsbeginn zweimal evakuiert, anschließend mit Argon geflutet und dann ein drittes Mal evakuiert, bevor der Aufheizvorgang mit einer Heizrate von 5 K/min gestartet wurde.

### **Chemische Analyse zur Bestimmung der Verunreinigungsgehalte**

Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen beeinflussen sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Formgedächtniseigenschaften der NiTi-Legierungen in hohem Maße. Während der pulvermetallurgischen Prozesskette ist eine Aufnahme dieser Elemente unvermeidbar; ihre quantitative Bestimmung ist für die reproduzierbare Fertigung von großer Wichtigkeit.

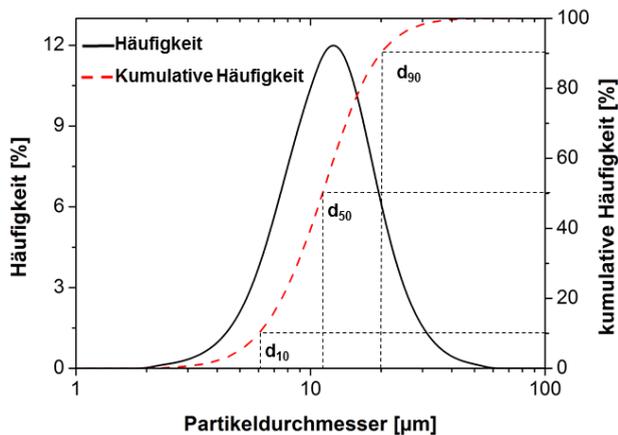
Die Messungen der Verunreinigungsgehalte wurden am Zentralinstitut Chemie (ZCH) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt wurde durch Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender IR-Spektroskopie in einem Analysegerät des Typs Leco TCH 600 gemessen. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts erfolgte ebenfalls spektroskopisch in einem Analysegerät des Typs Leco CS 600 nach Verbrennung im Sauerstoffstrom. Die Ergebnisse von jeweils fünf Verbrennungen wurden gemittelt, der anlagenbedingte Messfehler wird vom Hersteller als  $< 1\%$  angegeben.

Die Infrarotspektroskopie eignet sich sowohl zur quantitativen Bestimmung von Elementen als auch zur Strukturklärung unbekannter Substanzen. Das Messverfahren beruht auf der Anregung der für die jeweiligen Elemente charakteristischen Energiezustände durch infrarotes Licht. Die Auswertung der Spektren ermöglicht es schließlich, Rückschlüsse auf die in der Probe vorhandenen Elementkonzentrationen anhand ihrer spezifischen Absorptionsspektren zu treffen.

### **Messung der Partikelgrößenverteilung**

Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurde ein Analysegerät des Typs Horiba LA-950 V2 der Fa. Retsch Technology verwendet. Die Messung beruht auf einem Laserbeugungsverfahren, das die Beugungsmuster monochromatischen Laserlichts durch die in einer

Wasser-Glyzerinmischung suspendierten Pulverpartikel über mathematische Algorithmen ausgewertet. Basis des Auswerteverfahrens ist die Tatsache, dass die Beugungswinkel des gestreuten Laserlichts eine Abhängigkeit vom Durchmesser der Pulverpartikel aufweisen. Um Agglomerate zu vermeiden, wurden die Dispersionen vor jeder Messung im Ultraschallbad behandelt. Die Partikelgrößenverteilung und die daraus abgeleiteten in der Pulvermetallurgie gängigen Größenangaben  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{90}$  werden schließlich vom Gerät ausgegeben. Eine typische Verteilung ist in **Abbildung 3.13** dargestellt. Die  $d_{10}$ -,  $d_{50}$ - und  $d_{90}$ -Werte geben jeweils die Partikelgröße an, bei der 10 vol.%, 50 vol.% bzw. 90 vol.% aller gemessener Partikel kleiner als der jeweilige Wert sind.

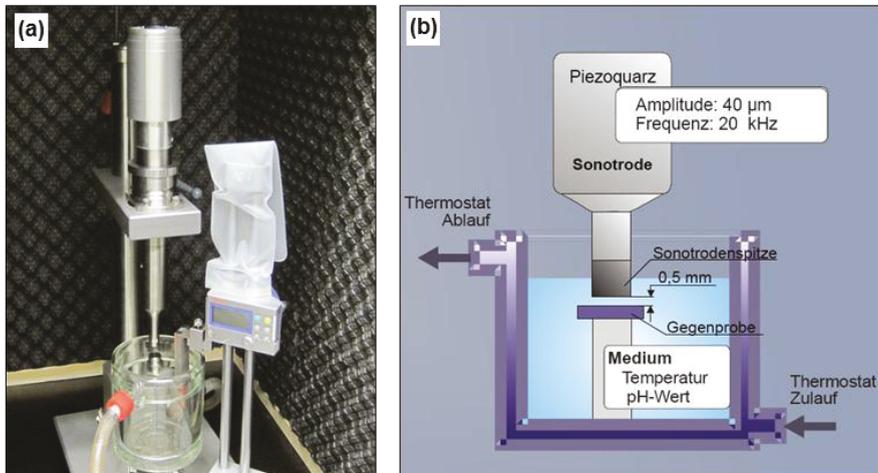


**Abbildung 3.13:** Partikelgrößenverteilung des Pulvers NiTi-03, gemessen über ein Laserbeugungsverfahren. Die  $d_{10}$ -,  $d_{50}$ - und  $d_{90}$ -Werte geben jeweils die Partikelgröße an, bei der 10 vol.%, 50 vol.% bzw. 90 vol.% aller gemessener Partikel kleiner als der jeweilige Wert sind.

### Durchführung von Kavitationstests an plasmagespritzten NiTi-Schichten

Um die Kavitationsresistenz der über Niederdruckplasmaspritzen hergestellten NiTi-Schichten zu quantifizieren, wurden sie einer definierten Kavitationsbelastung ausgesetzt. Statt der üblichen Kavitation in strömenden Medien wurde der Kavitationsangriff in der vorliegenden Studie durch Ultraschall erzeugt. Bei diesem Verfahren zwingt das oszillierende akustische Feld einer Sonotrode dem schallübertragenden flüssigen Medium Schwingungen auf. Es bilden sich stehende Wellen mit Bereichen hohen und niedrigen Drucks aus, die sich periodisch verändern. Durch die Druckunterschiede entstehen Kavitationsblasen, die anschließend wieder zusammenfallen und dadurch die Probe dem für Kavitation charakteristischen Verschleißangriff aussetzen. Die Frequenz des für die Versuche genutzten Ultraschalls lag bei 20 kHz und die Schwingungsamplitude bei 40  $\mu\text{m}$ . Die Proben wurden in einem Abstand von 0,5 mm unter der Sonotrode in einem temperierten, mit destilliertem Wasser gefüllten Bad positioniert. Nach definierten Zeitintervallen zwischen 0,3 Stunden und 36 Stunden wurde der Prozess unterbrochen, um den kavitationsbedingten Masseverlust zu bestimmen. Der Versuchstand ist in **Abbildung 3.14a** abgebildet, eine schematische Zeichnung befindet sich in **Abbildung 3.14b**. Die Kavitationsmessungen wurden von Projektpartnern an der 50

Ruhr-Universität Bochum am Lehrstuhl für Werkstoffprüfung durchgeführt. Für die Herstellung der Schichten wurde der Grobanteil der Pulvercharge 1026/3 (Pulver NiTi-01) verwendet.



**Abbildung 3.14:** Kavitationsmessstand des Lehrstuhls für Werkstofftechnik an der Ruhr-Universität Bochum, der für die Untersuchung der am IEK-1 gespritzten NiTi-Schichten eingesetzt wurde (a). Schematischer Aufbau der Anlage (b)[66].

## Biologische Untersuchungen

### Zellkulturversuche

Mit Hilfe von Zellkulturversuchen können erste Aussagen über die Biokompatibilität der getesteten Werkstoffe getroffen werden. Wesentliche Beurteilungskriterien sind hierbei die Besiedlungs- sowie die Mortalitätsrate der verwendeten Zellen auf den Probenoberflächen unter körperähnlichen Umgebungsbedingungen.

In dieser Arbeit wurde das aufgrund seiner antibakteriellen Wirkung für biomedizinische Anwendungen interessante Legierungssystem NiTi-Ag bezüglich seiner Biokompatibilität gegenüber menschlichen Zellen untersucht. Als Referenzproben dienen NiTi-Nb, binäres NiTi und das für seine hervorragende Biokompatibilität bekannte Titan. Alle Systeme wurden pulvermetallurgisch durch heißisostatisches Pressen (1065 °C, 100 MPa, 3 h) hergestellt und anschließend durch Drahterodieren in eine zylindrische Form mit einem Radius von 4,5 mm und einer Höhe von 3 mm gebracht. Als Ausgangsmaterialien kamen die Pulver NiTi-02, Nb-01, Ag-01, und Ti-01 zum Einsatz. Um Oberflächeneffekte ausschließen zu können, wurden die Proben mit Schleifpapier bis zu einer 4000er Körnung geschliffen und durch Polieren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzter 3µm-SiO<sub>2</sub> Poliersuspension auf eine definierte Rauigkeit gebracht (**Abbildung 3.15**).



**Abbildung 3.15:** Über heißisostatisches Pressen und Drahterodieren hergestellte Probenkörper für die Untersuchung der ternären NiTi-X-Systeme bezüglich ihrer Biokompatibilität. Die Oberfläche wurde auf 3  $\mu\text{m}$  poliert und anschließend mit humanen mesenchymalen Stammzellen besiedelt. Verwendete Ausgangspulver: NiTi-02, Ag-01, Nb-01

Die Zellkulturversuche wurden von Projektpartnern der chirurgischen Forschung des Universitätsklinikums Bergmannsheil in Bochum durchgeführt. Hier wurden die Probenkörper zunächst im Autoklaven sterilisiert (gesättigter Wasserdampf, 121 °C) und mit einem Zellkulturmedium versetzt (RPMI 1640, 10% Kälberserum). Anschließend erfolgte die Besiedlung mit humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSCs) der Firma Cambrex Bio Science. hMSCs haben die Fähigkeit, sowohl zu Fettzellen (Adipozyten), als auch zu Bindegewebszellen (Fibroblasten) und knochenbildenden Zellen (Osteoblasten) zu differenzieren. Letztere spielen bei Implantatanwendungen für den Einwachsprozess des Implantats in den Knochen eine entscheidende Rolle. Nach 48 h Inkubation im Brutschrank bei 37 °C, 5 % CO<sub>2</sub>, und 95 % Luftfeuchtigkeit wurden die Probenkörper mit den auf ihnen adhärirten Zellen auf ihre Vitalität hin untersucht. Dazu wurden die Zellen mit den Fluoreszenzfarbstoffen Calcein-AM und Propidiumjodid eingefärbt. Calcein-AM ist membrangängig und wird nach Eindringen in die Zelle enzymatisch zu Calcein hydrolysiert. Der hydrolysierte Farbstoff kann die intakte Membran lebender Zellen nicht mehr verlassen und fluoresziert nach Anregung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 494 \text{ nm}$  in einem grünen Farbton. Der Fluoreszenzfarbstoff Propidiumjodid dringt hingegen nur in Zellen mit defekter Membran ein und markiert somit bei Anregung mit  $\lambda = 493 \text{ nm}$  durch einen roten Farbton schon abgestorbene Zellen. Mithilfe der beschriebenen Färbungen können also vitale Zellen (grün) von avitalen Zellen (rot) unterschieden werden. Unbesiedelte Flächen erscheinen auf den Fluoreszenzaufnahmen schwarz.

### *Keimtests*

Aus biomedizinischer Sicht von besonderem Interesse ist das System NiTi-Ag, da hier durch die Freisetzung von Silber-Ionen aus der an der Oberfläche befindlichen Ag-Phase eine antibakterielle Wirkung erwartet wird [19, 105]. Zur Bestimmung der Toxizität gegenüber bakteriellen Erregern wurden mikrobiologische Analysen durchgeführt. Auch diese Arbeiten fanden am Universitätsklinikum Bergmannsheil in Bochum statt. Heißisostatisch gepresste NiTi-Ag-Proben mit einem Radius von 4,5 mm und einer Höhe von 3 mm wurden mit dem Bak-

terium *Staphylococcus aureus* ( $10^7$  Keime pro ml) für 45 min inkubiert. Die adhären, also am Substrat anhaftenden lebenden Keime, wurden anschließend durch den fluoreszierenden Farbstoff Fluoresceinisothiocyanat sichtbar gemacht. Im Gegensatz zu den Zellkulturversuchen sind hier die avitalen Bakterien nicht rot, sondern dunkler ausgefärbt als die grün fluoreszierenden vitalen Keime. **Tabelle 3.8** listet die für die biologischen Untersuchungen verwendeten Werkstoffzusammensetzungen auf.

**Tabelle 3.8:** Zusammensetzungen der für die biologischen Untersuchungen verwendeten Legierungen sowie Bezeichnungen der verwendeten Pulver

Zusammensetzung [at.%]	verwendete Pulver	Untersuchungsmethode
Titan	Ti-01	Zellkulturversuche
Ni50,8Ti49,2	NiTi-01	Zellkulturversuche
NiTi-3Nb	NiTi-01, Nb-01	Zellkulturversuche
NiTi-3Ag	NiTi-01, Ag-01	Zellkulturversuche
NiTi-9Ag	NiTi-01, Ag-01	Keimtests

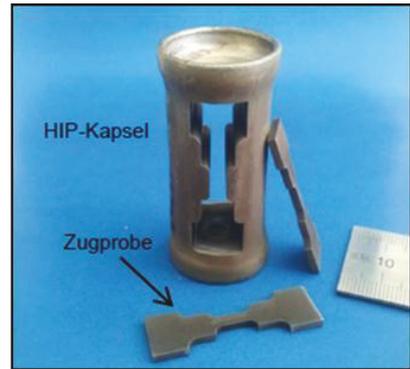
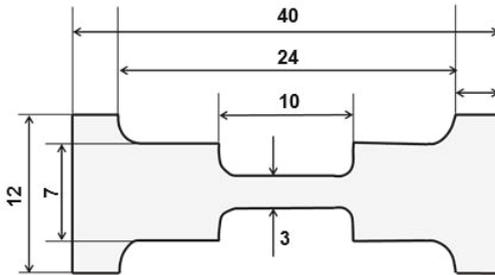
## Mechanische Charakterisierung

### *Druckversuche*

Die Druckversuche zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Feedstocksysteme richten sich nach der DIN Norm 50106 (Prüfung metallischer Werkstoffe, Druckversuch) und wurden mit einer servohydraulischen Anlage des Typs Instron 8801 sowie einer Kraftmessdose von  $\pm 100$  kN durchgeführt. Die Stauchrate lag bei 0,05 mm/min. Schon bei geringen Verformungen kam es zu Abplatzungen an den Probenoberflächen, die eine zuverlässige Aufnahme der Stauchung mithilfe von Dehnungsaufnehmern verhinderten. In den Spannungs-Stauchungs-Diagrammen ließen sich diese Abplatzungen anhand von Spannungseinbrüchen erkennen. Zur Auswertung wurden die Kurven daher bei Erreichen des maximalen Spannungswertes gekappt. Die zugehörige Stauchung entspricht dann dem größten Verformungsgrad, bei dem die Proben gerade noch vollständig intakt waren. Jeweils fünf Presslinge der Feedstocksysteme BS-01, BS-02, und BS-Referenz wurden auf diese Weise im Grünzustand charakterisiert. Die Eignung der Systeme für komplex geformte Micro-MIM-Anwendungen konnte mit Hilfe der Drucktests abgeschätzt werden.

### *Zugversuche*

Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte der NiTi-X-Legierungen ( $X = \text{Nb, W, Ag}$ ) wurde eine Zugprüfmaschine des Typs 1387 der Firma Zwick verwendet. Als Probengeometrie kam die in **Abbildung 3.16** gezeigte Flachzugprobe zum Einsatz.



**Abbildung 3.16:** Zugprobengeometrie mit eingetragenen Abmessungen in mm. Die für die Untersuchung der ternären NiTi-X-Legierungen benötigten Proben wurden aus heißisostatisch gepresstem Material herauserosiert und anschließend mit Schleifpapier der Körnung 1200 von ihrer Oxidschicht befreit. Die Dicke der Proben beträgt 2 mm. Verwendete Pulver: NiTi-02, Nb-01, Ag-01, W-01

Die getesteten Proben wurden aus heißisostatisch gepresstem Material durch Funkerosion herausgeschnitten. Um die beim Erodieren entstehende Oxidhaut zu entfernen, wurden die Oberflächen mit Schleifpapier der Körnung 1200 abgeschliffen. Kraft und Dehnung wurden bei den Zugversuchen über eine 20 kN Kraftmessdose und mittels Dehnungsexstensometer gemessen. Die Zuggeschwindigkeit war mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,5 mm/min quasistatisch. Mit Ausnahme der Systeme NiTi-9W und NiTi-9Ag wurde jeder Werkstoff in einem Temperaturbereich geprüft, indem er einmal stabil martensitisch und einmal stabil austenitisch vorlag (**Tabelle 3.9**).

**Tabelle 3.9:**  $M_F$ - und  $A_F$ -Temperaturen der untersuchten Legierungen und Versuchstemperaturen, bei denen die Zugversuche gefahren wurden. Alle Messungen wurden zweimal durchgeführt. Die Zugproben wurden bei 950 °C für 1 h lösungsgeglüht und anschließend in Eiswasser abgeschreckt.

Werkstoff	$M_F$ [°C]	$A_F$ [°C]	Prüftemperatur 1 [°C]	Prüftemperatur 2 [°C]
NiTi	-26	+28	-31	+33
NiTi-3Nb	-51	+105	-56	+110
NiTi-9Nb	-30	+82	-35	+87
NiTi-3Ag	-70	+6	-75	+11
NiTi-9Ag	-75	-8	-70	-3
NiTi-3W	-42	+7	-47	+12
NiTi-9W	-85	-16	-70	-11

Zur Festlegung der Prüftemperatur wurden die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen herangezogen und mit einem Sicherheitsaufschlag von  $\pm 5$  °C versehen. Die minimal mögliche Testtemperatur lag anlagenbedingt bei -70 °C. NiTi-9W ( $M_F = -85$  °C) und NiTi-9Ag ( $M_F = -75$  °C) lagen bei dieser Temperatur folglich beide noch teilweise austenitisch vor. Trotzdem wurden die Messungen der Vollständigkeit halber durchgeführt. Bei jeder Temperatur wurden pro Werkstoff zwei Versuche gefahren.

*Aufweiten der Klemmhülsen zum Nachweis der Formgedächtnisfunktion*

Um das Potential der pulvermetallurgisch hergestellten NiTi-X-Legierungen ( $X = \text{Nb}, \text{Ag}, \text{W}$ ) für reale Anwendungen zu demonstrieren, wurden Ringe aus heißisostatisch gepresstem Material durch Drahterodieren hergestellt. Sie wiesen einen Außendurchmesser von 9 mm, einen Innendurchmesser von 6 mm und einer Höhe von 3 mm auf und wurden anschließend mit Hilfe der in **Abbildung 3.17** gezeigten Vorrichtung in flüssigem Stickstoff über einen austauschbaren Dorn gepresst. Dadurch erfolgte ein Aufweitvorgang um 6 % bzw. um 12% bezogen auf den inneren Durchmesser. Durch anschließendes Erwärmen wurde der Einweg-Formgedächtniseffekt demonstriert, indem die Ringe ihre Ausgangsform einnahmen.



**Abbildung 3.17:** Vorrichtung zum Aufweiten der Klemmrings in flüssigem Stickstoff mit Hilfe einer Handpresse. Der Dorn ist austauschbar und erzeugt Dehnungen von 6 % bzw. 12 % bezogen auf den inneren Ringdurchmesser.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Charakterisierung der Ausgangspulver und grundlegende Sinterstudien

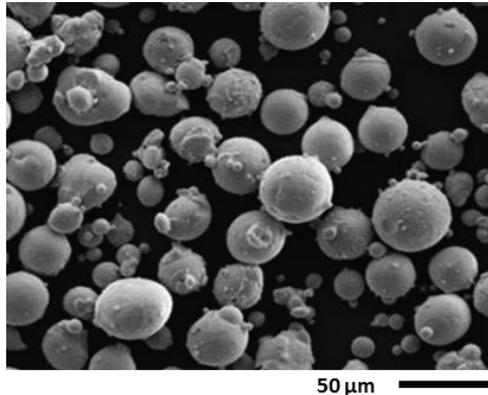
Die Charakterisierung der verwendeten Ausgangspulver ist für den Metallpulverspritzguss, das Verständnis des Sinterverhaltens und für die Formgedächtniseigenschaften des fertigen Bauteils von großer Bedeutung. Pulvermorphologie, Partikelgrößenverteilung und Verunreinigungsgehalte spielen eine entscheidende Rolle, wenn es um die Eignung der NiTi-Pulver für PM-Prozessrouten geht. Eine Übersicht dieser Kenngrößen der in der Arbeit verwendeten Pulver ist in **Tabelle 4.1** zusammengefasst.

**Tabelle 4.1:** Partikelgrößenverteilungen sowie Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungsgehalte aller in dieser Arbeit verwendeten Ausgangspulver.

Bezeichnung	Werkstoff	Charge	Partikelgröße [µm]			Verunreinigungsgehalt [wt.%]	
			d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>	Sauerstoff	Kohlenstoff
NiTi-01	Ni50,8Ti49,2	1026/3	39	65	92	0,0344±0,0009	0,0296±0,0010
NiTi-02	Ni50,8Ti49,2	1026/3	8	16	36	0,0532±0,0017	0,0291±0,0020
NiTi-03	Ni50,8Ti49,2	1026/3	6	10	16	0,0871±0,0014	0,0363±0,0028
NiTi-04	Ni50,8Ti49,2	1264/3	8	14	23	0,1003±0,0034	0,0146±0,0005
316L-01	316L	07D0231	3	4	6	0,2208±0,0016	0,0090±0,0007
Ti6Al4V-01	Ti6Al4V	0576/3	21	30	42	0,2088±0,0064	0,0042±0,0007
Ti01	Titan, Gd2	1071/3	12	34	63	0,1714±0,0007	0,0040±0,0003
Ni-01	Nickel	UT3-ICG	4	8	13	0,0883±0,0027	0,0545±0,0010
NiTi-05	Ni49,7Ti50,3	1263/3	6	14	21	0,1064±0,0021	0,0245±0,0016
Nb-01	Niob	801520	8	11	20	0,7793±0,0016	0,0072±0,0007
Ag-01	Silber	B19T005	9	14	22	0,0288±0,0045	0,0029±0,0021
W-01	Wolfram	60900106	5	8	12	0,0778±0,0028	<0,0010

Die von der Fa. TLS über das EIGA-Verfahren hergestellten NiTi-Pulver haben sich für die verwendeten pulvermetallurgischen Verfahren aufgrund geringer Verunreinigungsgehalte und ihrer sphärischen Partikelform als bevorzugt geeignet erwiesen [91, 99] und wurden daher ausschließlich eingesetzt. Alternative Herstellungsrouten wie Hydrierung-Dehydrierung-Hydrierung (HDH) oder mechanisches Legieren führen zu höheren Verunreinigungsgehalten und spratzigen Partikelformen, die sich beim Metallpulverspritzguss nachteilig auswirken [106, 107]. Gasverdüsen nach dem Nanoval-Prozess bewirkt aufgrund der Verdüsung aus Grafitteigeln einen höheren Kohlenstoffeintrag. Gleichzeitig kommt es zu verstärkter Satellitenbildung und zur Entstehung von Hohlkugeln. **Abbildung 4.1** zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverschüttung des über das EIGA-Verfahren hergestellten Pulvers. Die sphärische Form ist hier gut zu erkennen. Im Vergleich zum Nanoval-

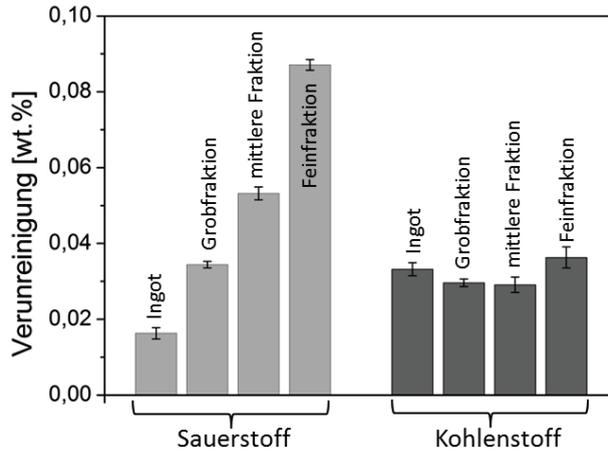
Prozess liegt ein geringer Anteil an Hohlkugeln und Satelliten vor. Die herstellungsbedingt mit Argon gefüllten Hohlkugeln erhöhen die Restporosität im fertigen Bauteil. Satelliten haften in Form kleiner Kugeln an den Pulverpartikeln und verringern die erreichbare Gründichte der P/M-Verfahren, indem sie sich zwischen die Kontaktflächen der Pulverpartikel setzen. Weiterhin erhöhen sie die spezifische Oberfläche und damit verbunden auch den Eintrag an Sauerstoff in das System.



**Abbildung 4.1:** REM-Aufnahme einer losen Pulverschüttung des über das EIGA-Verfahren gasverdünsten NiTi-Pulvers. Es handelt sich um die Sieblinie 25–45 µm (Pulver TS-02).

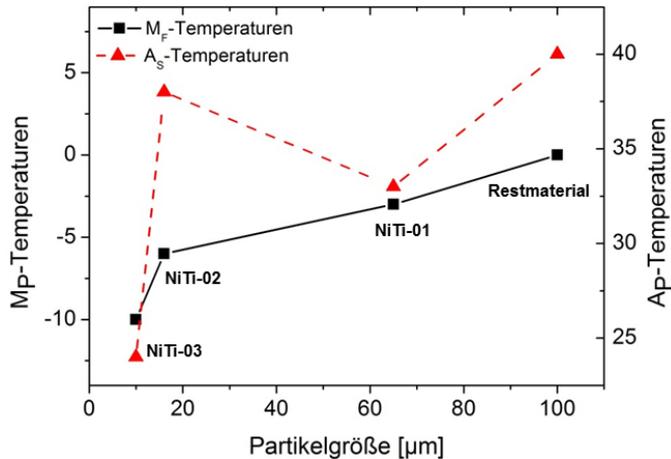
Die bereits in Kapitel 3.1 dargestellte Ausbeute der nach der Fraktionierung erhältlichen Sieblinien macht jedoch auch den Nachteil des EIGA-Verfahrens deutlich, wenn das Pulver für den Metallpulverspritzguss verwendet wird. Der Anteil der hierfür geeigneten Fraktionen (< 25 µm, 25–45 µm) ist mit ca. 30 wt. % sehr gering, so dass alternative Anwendungsmöglichkeiten für die gröberen Fraktionen genutzt werden müssen, um die P/M-Herstellung von NiTi-Legierungen kosteneffektiv durchführen zu können.

Eng mit der Partikelgröße verbunden sind die Sauerstoffverunreinigungsgehalte des NiTi-Pulvers. Bei der Gasverdüsung bilden sich auf der Partikeloberfläche passivierende Oxidschichten aus  $\text{TiO}_2$  aus [108, 109]. Der Masseanteil der gebundenen Sauerstoffatome korreliert mit der Oberfläche der Pulverpartikel. Erwartungsgemäß steigt der Sauerstoffgehalt mit abnehmender Partikelgröße aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche an. In **Abbildung 4.2** ist dies am Beispiel der NiTi-Charge 1026/3 dargestellt. Auch der Kohlenstoffgehalt ist hier verzeichnet; er unterscheidet sich jedoch nicht wesentlich von dem des Stangenmaterials. Ausschlaggebend hierfür ist das tiegelfreie Verdüsen des durch Induktion aufgeschmolzenen Ingots. Die Vermeidung von Grafitteigeln, wie sie bei alternativen Pulverherstellungsrouten (z.B. Nanoval-Verfahren) verwendet werden, hält den Kohlenstoffgehalt auf einem niedrigen Niveau.



**Abbildung 4.2:** Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungsgehalte der auf verschiedene Pulverfraktionen abgeseihten NiTi-Charge 1026/3. Grobfraktion: 45-100  $\mu\text{m}$  (NiTi-01), mittlere Fraktion: 25- 45  $\mu\text{m}$  (NiTi-02), Feinfraktion: <25  $\mu\text{m}$  (NiTi-03). Alle Pulver stammen aus demselben schmelzmetallurgisch hergestellten Ingot.

Das Lösungsvermögen von Sauerstoff in NiTi ist mit 0,0045 at.% sehr gering [99]. Wird es überschritten, so kommt es zur Bildung der titanreichen  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ -Phase, die eine hohe Löslichkeit für Sauerstoff aufweist. Der Sauerstoff stabilisiert die Phase und ermöglicht deren Bildung auch auf der Ni-reichen Seite des Phasendiagramms. In der Literatur wird die Phase häufig auch als  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$  bezeichnet. Der NiTi-Matrix werden bei der Bildung von  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  sowohl Titan als auch Nickel entzogen; da jedoch der benötigte Anteil an Titan doppelt so hoch ist wie der an Nickel, verschiebt sich das Ni:Ti-Verhältnis in der Matrix in Richtung einer höheren Nickelkonzentration, wodurch die Phasenumwandlungstemperaturen nach der in Abbildung 2.9 gezeigten Beziehung absinken (siehe Kapitel 2.21). In gleicher Weise führen auch Kohlenstoffverunreinigungen durch die Bildung von TiC zu einer Änderung des NiTi-Verhältnisses. TiC entzieht der Matrix ebenfalls Ti, die Ni-Konzentration in der Matrix steigt an, und die Phasenumwandlungstemperaturen sinken ab. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in der NiTi-Matrix ist ebenso wie die von Sauerstoff sehr gering. **Abbildung 4.3** stellt die Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperaturen von der Partikelgröße dar. Obwohl alle dort gezeigten Pulverfraktionen aus dem gleichen Ingot verdüst wurden (Charge 1026/3) und somit den gleichen nominellen Nickelgehalt von 50,8 at.% aufweisen, kommt es aus den oben genannten Gründen zu einem signifikanten Absinken der Phasenumwandlungstemperaturen mit abnehmender Partikelgröße.

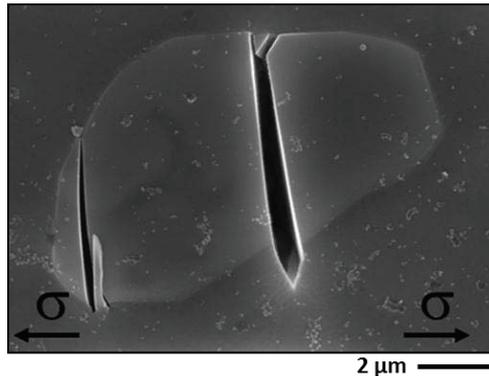


**Abbildung 4.3:** A<sub>p</sub>- und M<sub>p</sub>-Temperaturen der auf verschiedene Pulverfraktionen abgiesiebten NiTi-Charge 1026/3. Steigende Sauerstoffgehalte, verursacht durch abnehmende Partikelgrößen, verschieben die Umwandlungstemperaturen nach unten.

Unabhängig von der Pulverfraktion befinden sich die Pulver durch die rasche Erstarrung beim Gasverdüsen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Ni:Ti-Verhältnis jedes einzelnen Pulverpartikels hängt zum einen von seiner partikelgrößenabhängigen Abkühlrate und dem damit verbundenen Ausscheidungszustand der Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-Phase, zum anderen vom Verunreinigungsgehalt, also von seiner spezifischen Oberfläche ab.

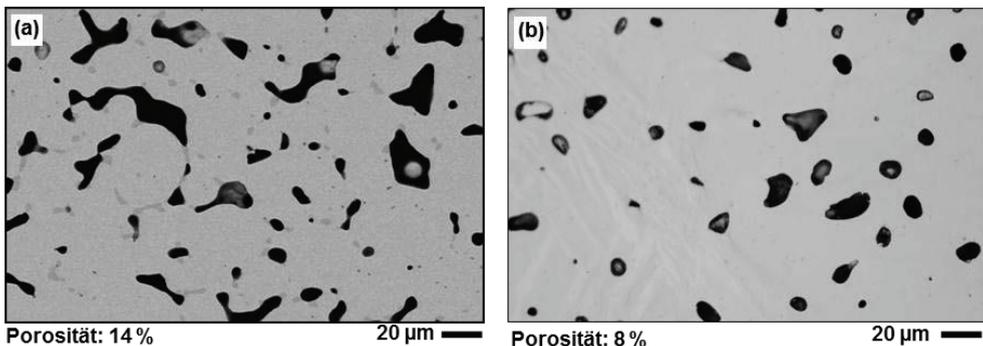
Die nicht definierten Ausgangszustände der Pulver sind sowohl für den Metallpulverspritzguss als auch für die Verarbeitung durch heißisostatisches Pressen von untergeordneter Bedeutung. Bei beiden Verfahren werden Sintertemperaturen angewandt, die einem Homogenisierungsglühen, wie es bei schmelzmetallurgischem Material üblich ist, gleichkommen (1250 °C MIM, 1065 °C HIP). Bei der Herstellung von NiTi-Schichten über Niederdruckplasmaspritzen bleibt ein solcher Homogenisierungsvorgang hingegen aus. Die Folge sind breite Bereiche für die Phasenumwandlungstemperaturen in der gespritzten Schicht aufgrund variierender Ni:Ti-Verhältnisse (siehe Kapitel 4.3).

Steigende Sauerstoffgehalte beeinflussen nicht nur das Umwandlungsverhalten und damit den Formgedächtniseffekt, sie haben zudem auch einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials. Die sauerstoffhaltige Ti<sub>2</sub>Ni-Phase wurde in früheren Arbeiten am Institut als rissauslösend charakterisiert. **Abbildung 4.4** zeigt eine solche Phase, die bei einachsiger Zugbelastung aufgerissen ist.



**Abbildung 4.4:** Sauerstoffhaltige  $Ti_2Ni$ -Phase, die durch ihr sprödes Verhalten im Zugversuch bei einachsiger Zugbelastung zur Rissbildung in der NiTi-Legierung führt [39]

Grundsätzlich bleibt bei jedem drucklosen Sintervorgang eine von verschiedenen Parametern abhängige Restporosität im Bauteil zurück. Ein entscheidender Einflussfaktor ist die Partikelgröße. Kleine Pulverpartikel sintern gemäß der klassischen Sintertheorie besser, da der Laplace-Druck proportional zum Kehrwert des Partikelradius ansteigt. Da die für die Verdichtung über Diffusionsprozesse benötigte Energie hauptsächlich über die Oberflächenminimierung gewonnen wird, kann bei den feinen Pulverchargen aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche eine verbesserte Sinteraktivität festgestellt werden. **Abbildung 4.5** zeigt die Restporosität der aus einer Charge stammenden und bei gleichen Prozessparametern gesinterten Pulver verschiedener Partikelgrößen.



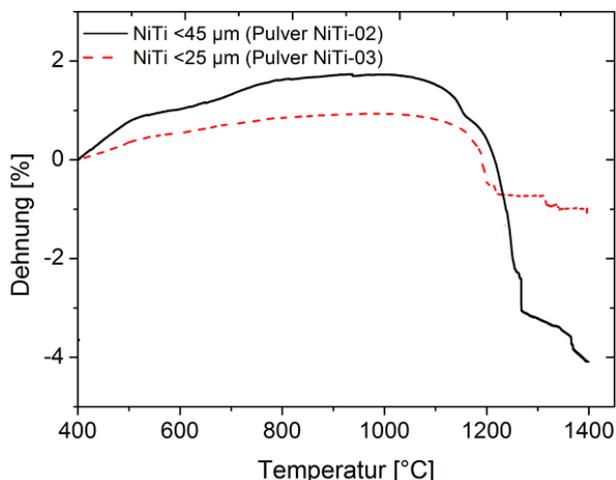
**Abbildung 4.5:** Nach dem Sinterprozess (1250 °C, 10h, Vakuum) zurückbleibende Restporosität warmgepresster NiTi-Proben. Pulverfraktion 25-45  $\mu m$  (Pulverbezeichnung NiTi-02) (a), und Pulverfraktion < 25  $\mu m$  (Pulverbezeichnung NiTi-03) (b).

Bemerkenswert ist, dass gesinterte Proben aus größerem Pulver trotz der höheren Restporosität und der damit verbundenen Kerbwirkung bessere mechanische Eigenschaften aufweisen als Proben die aus der feinen Pulverfraktion hergestellt wurden [17]. Der geringere Sauerstoffgehalt reduziert, wie beschrieben, den Anteil der rissinduzierenden Phasen, wodurch die Bruchdehnung erhöht wird.

Die Oxidschicht auf der NiTi-Pulveroberfläche ist aufgrund der geringen Sauerstofflöslichkeit im NiTi-Gitter sehr stabil. Erst bei hohen Temperaturen vergrößern die Oxide und es kommt zu einem „Reinigen“ der Korngrenzen, wodurch die Diffusionsprozesse beim Sintern dann schließlich erleichtert werden. Diese Ursache spielt vermutlich für die schlechte Sinterfähigkeit von NiTi eine entscheidende Rolle. So sintert beispielsweise Titan, bei dem die Löslichkeit für Sauerstoff im Kristallgitter signifikant höher liegt, deutlich besser als der Werkstoff NiTi.

Das Sinterverhalten der verschiedenen Partikelgrößenverteilungen wurde im Dilatometer untersucht (**Abbildung 4.6**). Betrachtet wurde die Fraktion  $< 25 \mu\text{m}$  (Pulver NiTi-03) und die Fraktion  $25\text{-}45 \mu\text{m}$  (Pulver NiTi-02) der Charge 1026/3. Bei beiden Pulverchargen beginnt der Schrumpfungprozess und damit auch der Sintervorgang bei ca.  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , ermittelt nach der Tangentenmethode. Das entspricht ca. 78 % der Schmelztemperatur von  $1310 \text{ }^\circ\text{C}$ . Übliche Sintertemperaturen anderer Werkstoffe liegen bei ca. 60-80 % der Schmelztemperatur des entsprechenden Materials. Bei NiTi setzt der Sinterprozess erst am oberen Rand dieses Bereichs ein. Um Restporositäten  $< 10 \%$  zu erreichen, werden deshalb in der Regel Sintertemperaturen von 94-95 % des Schmelzpunktes eingesetzt. Das entspricht typischerweise  $1240\text{-}1250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nach Durchführung der Dilatometerversuche lagen beide untersuchten Pulverfraktionen am Ende des Versuchs im völlig aufgeschmolzenen Zustand vor, was aufgrund des gewählten Temperaturbereichs zu erwarten war. Bereits unterhalb der Schmelztemperatur kommt es jedoch zu einem plötzlichen Stillstand des Sinterschwundes. Vermutet wird, dass dieses Verhalten auf Messartefakte durch zwischen Stempel und Tiegel verklemmte Pulverpartikel zurückzuführen ist, die das Messsystem blockieren. Tatsächlich fand sich nach Ausbau des Tiegels aus dem Dilatometer geschmolzenes Material zwischen Tiegelwand und Stempel.



**Abbildung 4.6:** Ergebnisse der Dilatometermessungen an NiTi-Pulvern der Partikelgrößenfraktionen  $25\text{-}45 \mu\text{m}$  (NiTi-02) und der Partikelgrößenfraktion  $< 25 \mu\text{m}$  (Pulver NiTi-03)

## 4.2 Spritzgießen von pseudoelastischen NiTi-Brackets

Ein Hauptziel der Arbeit lag in der Herstellung von pseudoelastischen NiTi-Brackets über den Metallpulverspritzguss. Ein erfolgreicher Spritzvorgang dieser Micro-MIM-Bauteile erfordert ein feines Ausgangspulver, wenn hohe Ansprüche an Toleranzen und Oberflächengüten gestellt werden. Auch das Bindersystem ist für den Spritzprozess von großer Wichtigkeit. Aufgrund der filigranen Strukturen der Bracketgeometrie (geringster Querschnitt = 180  $\mu\text{m}$ ) spielen in diesem Kontext ebenfalls Feedstockfestigkeiten eine entscheidende Rolle. Sie sind bei konventionellem Metallpulverspritzguss von eher untergeordneter Bedeutung.

In Vorversuchen wurde zunächst ein Nachweis der prinzipiellen Funktion des Bracket-Formwerkzeugs erbracht. Dazu wurde ein kommerzieller Feedstock der Fa. PolyMIM kombiniert mit einer feinen Fraktion 316L-Pulver verwendet (Bindersystem: BS-Referenz, Pulver: 316L-01 mit  $d_{90} < 6 \mu\text{m}$ ). Im Rahmen dieser Vorversuche stellte sich heraus, dass eine vollständige Füllung der Bracket-Kavitäten aufgrund frühzeitig erstarrender Spritzgussmasse im Angusskanal nicht möglich war. Auch nach Optimierung der Prozessparameter konnten keine Bracketgrünlinge gespritzt werden. Aus diesem Grund wurde der Querschnitt in den Angusskanälen bis kurz vor die Kavitäten im Rahmen einer Werkzeugüberarbeitung von 4  $\text{mm}^2$  auf 9  $\text{mm}^2$  erweitert.

Mit dem modifizierten Formwerkzeug konnten 316-L-Brackets mit kommerziellem Feedstock der Fa. PolyMIM reproduzierbar gefertigt werden. Anschließend erfolgte eine Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf Ti- bzw. NiTi-Pulver. Hierzu wurden am IEK-1 entwickelte Feedstocksysteme genutzt. Aufgrund der geringen Pulvermenge war eine Compoundierung von NiTi und Ti bei der Fa. PolyMIM, bedingt durch die dort genutzte Anlagentechnik, nicht möglich. Ein Vorteil der institutseigenen Binder ist das Sicherstellen geringer Verunreinigungsgehalte, deren prinzipieller Nachweis in Arbeiten von Cysne Barbosa [101] für die verwendeten Systeme bereits erbracht wurde. Zusätzlich kann die Viskosität des Feedstocks durch die Wahl des Bindersystems BS-01 oder BS-02 variiert werden.

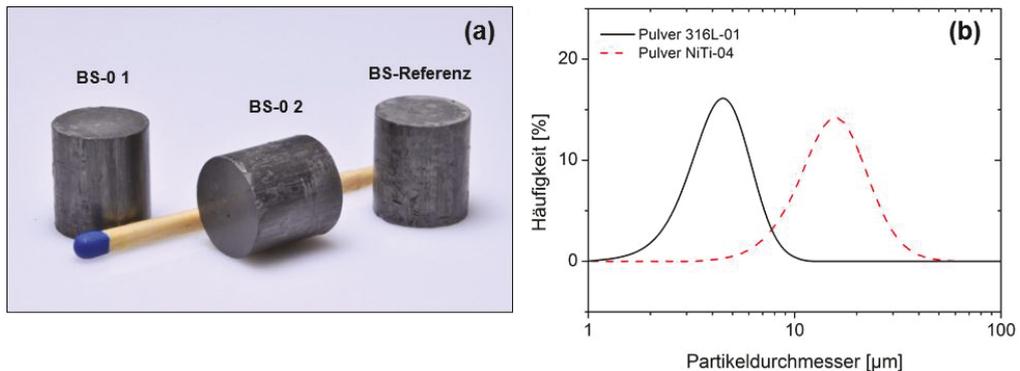
### 4.2.1 Charakterisierung der Bindersysteme

#### Mechanische Eigenschaften

Die Bracket-Grünlinge sind beim Entformungsprozess in der Spritzgussanlage durch auftretende Wandreibung Scherkräften ausgesetzt und zerbrechen bei unzureichender mechanischer Stabilität bei diesem kritischen Prozessschritt. Das bisher am Institut verwendete relativ niedrig viskose Bindersystem BS-01 hat sich in vorherigen Arbeiten für die Herstellung von Zugproben, Fußklammern oder porösen Implantaten aus Ti und NiTi über den Metallpulverspritzguss bewährt [91, 101]. Es versagte jedoch bei der Herstellung der Brackets aufgrund der niedrigen Festigkeit der Grünlinge. Aus diesem Grund wurde schließlich auf das im Rahmen der Arbeit von Cysne Barbosa [101] entwickelte Bindersystem BS-02 übergegangen. Es versprach insbesondere durch die Einführung der hochmolekularen, langkettigen Binderkom-

ponente Hostalen eine deutlich erhöhte Festigkeit und verbesserte mechanische Stabilität der Bauteile im Grünzustand. Weiterhin wurde eine gesteigerte Viskosität beim Spritzprozess erwartet.

Um die beiden institutseigenen Bindersysteme hinsichtlich ihrer mechanischen Stabilität zu vergleichen, wurden warmgepresste Proben hergestellt und am IEK-2 des Forschungszentrums Jülich mittels Drucktests untersucht. Als Referenz dienten Formkörper, die mit dem kommerziellen Bindersystem BS-Referenz der Fa. PolyMIM gefertigt wurden. Zum einen sollte der Einfluss der Binderkomponenten auf die Festigkeit der Grünlinge betrachtet werden, zum anderen wurden zwei unterschiedliche Partikelgrößenfraktionen untersucht. **Abbildung 4.7a** zeigt die für die Druckversuche verwendeten, warmgepressten Grünlinge. In **Abbildung 4.7b** sind die Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Pulver dargestellt. Es handelt sich einmal um den Werkstoff NiTi (Pulver NiTi-04) und zum anderen um den Werkstoff 316L (Pulver 316L-01), beide in Form von sphärisch gasverdünsten Pulvern. Aufgrund der bei den Versuchen auftretenden geringen Spannungen (maximal 40 MPa) und der durch den Gasverdünungsprozess ähnlichen Pulvermorphologie wird davon ausgegangen, dass die Festigkeitsunterschiede bei Verwendung des gleichen Bindersystems hauptsächlich auf die Partikelgröße zurückzuführen sind und deren Einfluss somit erfasst werden kann.



**Abbildung 4.7:** Warmgepresste Proben für die Untersuchung der Feedstockfestigkeit anhand von Druckversuchen. Pressparameter für die Herstellung der Proben: 160 °C, 110 MPa, 10 s **(a)**. Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Pulver für die Bestimmung des Einflusses der Pulverfraktion auf die Festigkeit der Grünlinge **(b)**.

Bei der Durchführung der Druckversuche kam es zu Abplatzungen an den Probenoberflächen, die eine zuverlässige Aufnahme der weiteren Stauchung mithilfe der verwendeten Dehnungsaufnehmer verhinderten. In den Spannungs-Stauchungs-Diagrammen führten diese Abplatzungen zu Spannungseinbrüchen, bei denen also ein erstes Versagen der Proben einsetzte. Die Messkurven wurden daher an dieser Stelle gekappt und die zugehörige Dehnung als maximal mögliche Belastungsgrenze angesehen. **Abbildung 4.8** zeigt die Ergebnisse der Druckversuche. Die wesentlichen Kennwerte sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst.

Grundsätzlich fällt die recht breite Streuung der Kurvenverläufe auf, die vermutlich auf Inhomogenitäten in den Probenkörpern zurückzuführen ist. Eine Ursache hierfür ist die ungenü-

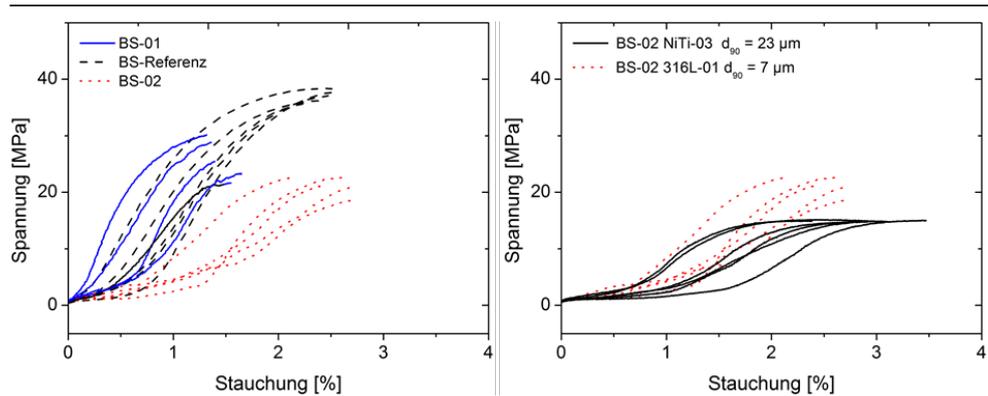
gende Reproduzierbarkeit von Presskraft und Pressgeschwindigkeit an der zur Probenherstellung verwendeten Handpresse. Trotzdem lassen sich klare Aussagen über die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Feedstocksysteme treffen. Die beim Entformungsprozess in der Spritzgussanlage benötigte elastische Verformbarkeit der Grünlinge ist beim haus-eigenen System basierend auf Hostalen (BS-02) mit ca. 2,5 % nahezu identisch mit dem von der Fa. PolyMIM compoundingierten Feedstock (BS-Referenz). Das System basierend auf PE190 (BS-01) schneidet hier deutlich schlechter ab. Große Unterschiede in der Molekülmasse und damit in der Vernetzung der Molekülketten nach der Erstarrung des Binders können dieses Resultat erklären (PE190: ca. 5.500 g/mol, Hostalen: ca. 130.000 g/mol). Wie in Kapitel 4.2.2 ausführlich dargestellt wird, konnten die in den Druckversuchen erzielten Ergebnisse beim Einsatz der Feedstocksysteme an der Spritzgussanlage bestätigt werden. Bei diesen Versuchen ließ das Bindersystem BS-01 kein zerstörungsfreies Entformen der Bracketgrünlinge beim MIM-Prozess zu. Erst ein Umstieg auf das System BS-02 ermöglichte eine erfolgreiche Entnahme der Spritzlinge aus der Anlage.

**Tabelle 4.2:** Auflistung der für die Druckversuche verwendeten Feedstockzusammensetzungen. Feststoffgehalte: BS-01: 65 %, BS-02: 64 %, BS-Referenz: ca. 65 % (Herstellerangabe).

Bindersystem	Zusammensetzung	Werkstoff	Partikelgröße $d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	max. Spannung [MPa]	max. Stauchung* [%]
BS-Referenz	nicht bekannt	316L	7	$37 \pm 1$	$2,5 \pm 0,1$
BS-01	40 vol.% Paraffin 60 vol.% PE 190	316L	7	$26 \pm 4$	$1,4 \pm 0,2$
BS-02	55 vol. % Paraffin 40 vol.% Hostalen 5 vol.% Stearinsäure	316L	7	$21 \pm 2$	$2,6 \pm 0,2$
BS-02	55 vol.% Paraffin 40 vol.% Hostalen 5 vol.% Stearinsäure	NiTi	23	$15 \pm 1$	$2,9 \pm 0,4$

\* maximale Stauchung bei vollständig intakter Probe

**Abbildung 4.8b** verdeutlicht den Einfluss der Partikelgröße auf das Verformungsverhalten. Größeres Pulver führt zu einer höheren Komprimierbarkeit der Presslinge. Die groben Partikel haben aufgrund ihrer geringeren Oberfläche im Vergleich zur feinen Pulvercharge weniger Kontakt zum umliegenden Binder. Vermutlich wird die Bindermatrix dadurch weniger geschwächt. Die hohe erreichbare Dehnung führt dazu, dass sich die für Thermoplaste typische Spannungs-Dehnungskurve mit ausgeprägtem Plateau ausbilden kann. Bei den anderen Proben verhindert ein vorzeitiges Versagen diesen Effekt.

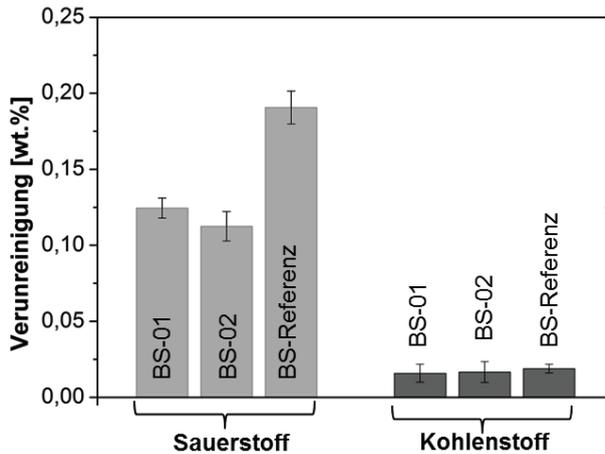


**Abbildung 4.8:** Ergebnisse der Drucktests, durchgeführt an unterschiedlichen Feedstocksysteмен bei Raumtemperatur. Vergleich der unterschiedlichen Bindersysteme (a) und Einfluss der Partikelgröße auf die mechanische Stabilität bei konstantem Bindersystem (b). Stauchrate: 0,05 mm/min

### Verunreinigungsgehalte der unterschiedlichen Bindersysteme

Neben der mechanischen Stabilität des Bindersystems ist der bei der P/M-Prozessführung aufgenommene Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoff von großer Wichtigkeit. Der Verunreinigungseintrag bei der Feedstockherstellung ist aufgrund der niedrigen Temperaturen von maximal 170 °C zu vernachlässigen [110]. Beim späteren thermischen Entbindern (500 °C) und Sintern (1250 °C) erhöhen Rückstände der Binderkomponenten die Verunreinigungsgehalte im Bauteil allerdings signifikant. Die zuvor beschriebene Bildung spröder Fremdphasen führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der gesinterten NiTi-Bauteile. Auch die Phasenumwandlungstemperaturen werden durch die Verschiebung des Ni:Ti-Verhältnisses beeinflusst.

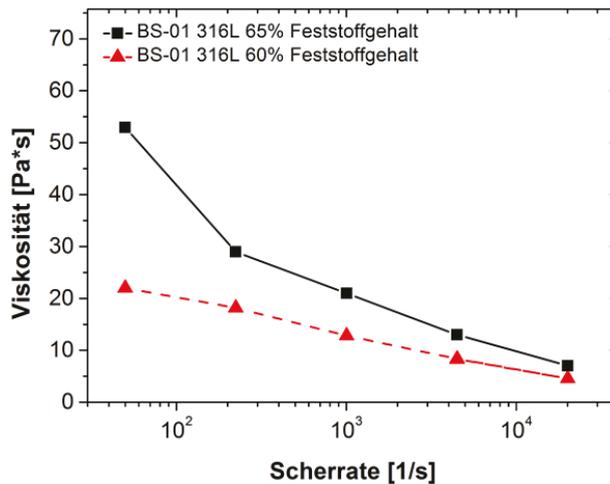
Um die Zusammenhänge zwischen verwendeten Binderkomponenten und dem Verunreinigungsgehalt im fertigen Bauteil zu untersuchen, wurden warmgepresste Proben mit verschiedenen Bindersystemen hergestellt, gesintert und anschließend auf ihren Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt hin untersucht. Da das System BS-Referenz der Fa. PolyMIM nur als 316L- Feedstock zu Verfügung stand, wurden auch die Systeme BS-01 und BS-02 mit diesem Pulver compounding. **Abbildung 4.9** zeigt die Ergebnisse der Messungen. Die Unterschiede im Kohlenstoffgehalt sind marginal und liegen im Bereich der Messgenauigkeiten. Der Sauerstoffgehalt ist im System BS-Referenz der Fa. PolyMIM verglichen mit den anderen beiden Systemen deutlich erhöht. Vermutlich trägt die thermische Entbinderung der unbekanntenen Binderkomponenten zum erhöhten Sauerstoffeintrag bei.



**Abbildung 4.9:** Verunreinigungsgehalte der über die verschiedenen Feedstocksysteme hergestellten gesinterten Presslinge aus 316L (Pulver 316L-01). Entbinderungsparameter der Systeme BS-01 und BS-02: 48 h in n-Hexan, 2h bei 500 °C unter Argon. Entbinderungsparameter des Systems BS-Referenz: 48 h in Wasser, 2 h bei 600 °C unter Argon. Sinterparameter für alle Proben: 1000 °C, 1h, Vakuum

### Optimierung des Feststoffgehalts

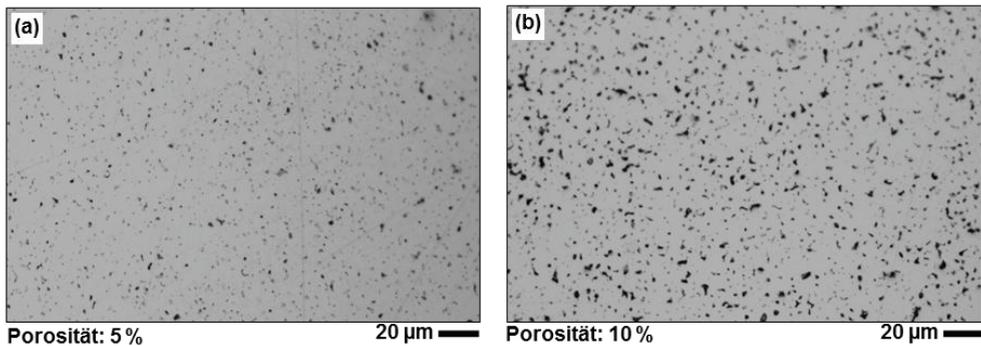
Der Feststoffgehalt des Feedstocks spielt eine elementare Rolle für einen erfolgreichen Spritzgussprozess. Er beeinflusst nicht nur in hohem Maße die rheologischen Eigenschaften beim Einspritzvorgang, auch die spätere Enddichte und die Sinterschwindung wird vom Pulver-Binder-Verhältnis vorgegeben. Anhand des Feedstocksystems BS-01, compoundingiert mit 316L Pulver (316L-01), wurden Viskositätsmessungen bei verschiedenen Feststoffgehalten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4.10** dargestellt. Untersuchungen an den Systemen BS-Referenz und BS-02 scheiterten, da die genutzte Anlage aufgrund zu hoher Viskositäten nicht in der Lage war, die Spritzgussmassen zu prozessieren (siehe auch Kapitel 3.5). Grundsätzlich sind hohe Pulveranteile wegen der damit verbundenen hohen Enddichte des Spritzlings erwünscht. Feedstocksysteme mit 70 vol.% Feststoffanteil ließen sich am Kapillarviskosimeter nicht verarbeiten. Die maximale Presskraft der Anlage reichte nicht aus, um die Masse durch die Messkapillare zu drücken. Spritzgussmassen mit 60 vol.% und 65 vol.% Binder zeigten eine niedrige Viskosität deutlich unter 100 Pa·s, die mit steigenden Scherraten weiter absank. Dieses strukturviskose Verhalten ist auch von anderen Feedstocksystemen bekannt [85] und lässt sich auf eine Streckung des als Polymerknäuel vorliegenden Binders in Strömungsrichtung sowie Entharkungen benachbarter Molekülketten zurückführen.



**Abbildung 4.10:** Ergebnisse der rheologischen Messungen am Feedstocksystem BS-01 bei variierenden Feststoffgehalten. Versuchstemperatur: 150 °C

**Abbildung 4.11** zeigt den deutlichen Einfluss des Feststoffgehalts auf die im Bauteil nach dem Sinterprozess zurückbleibende Restporosität. Ein Volumenanteil von 60 % Pulver führte zu einer Restporosität von 7,7 %, bei erhöhtem Feststoffgehalt von 65 % reduzierte sich die Restporosität auf 3,7 %.

Feststoffanteile in der Größenordnung von 65 % sind für Metal-Injection-Moulding etabliert. Entsprechend wurde dieser Wert auch für die weiteren Spritzgussversuche mit Ti6Al4V-, 316L- und NiTi-Pulver verwendet.



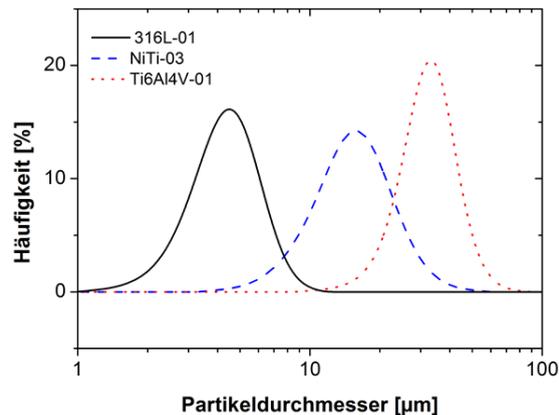
**Abbildung 4.11:** Nach dem Sintervorgang zurückbleibende Restporosität in warmgepressten 316L-Proben, hergestellt aus Feedstocksystemen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten. 65 vol.% Feststoffgehalt und 3,7 % Porenanteil (a). 60 vol.% Feststoffgehalt und ca. 7,7 % Porenanteil (b). Bindersystem: BS-01, Pulver: 316L-01 Sinterparameter: 1000 °C, 1 h, Vakuum

#### 4.2.2 Herstellung der Brackets aus 316L- und Ti6Al4V-Pulvern

Ziel der Arbeit war die Herstellung von funktionellen Brackets aus dem Werkstoff NiTi. Da das Pulver in der benötigten Partikelgrößenfraktion nur in begrenzten Mengen zur Verfügung stand, wurden zunächst Vorversuche mit dem austenitischen Stahl 316L und der Titan-68

legierung Ti6Al4V durchgeführt. Beide Materialien weisen eine hohe Korrosionsfestigkeit auf, sind als Implantatwerkstoffe zugelassen und werden in der Medizin- und Dentaltechnik seit Jahren erfolgreich angewendet [110-112].

Die drei für die weiterführenden Spritzversuche verwendeten Werkstoffe unterscheiden sich, wie in **Abbildung 4.12** ersichtlich, in ihrer Partikelgrößenverteilung. Auf diese Weise konnte durch die Pulverwahl der Einfluss der Partikelgröße auf die Abformgenauigkeit der filigranen Stege der Brackets beurteilt werden. Während das 316L-Pulver eine für Micro-MIM-Anwendungen etablierte Partikelgröße aufweist, besitzen die NiTi- und Ti6Al4V-Pulver bereits einen deutlichen Grobanteil.



**Abbildung 4.12:** Partikelgrößenverteilungen der für den Spritzgussprozess verwendeten Ausgangspulver 316L-01, Ti6Al4V-01 und NiTi-03

### In der Arbeit verwendete Spritzparameter

Die optimalen Spritzparameter hängen entscheidend vom Formwerkzeug und dem verwendeten Feedstocksystem ab. Für das erfolgreiche Spritzen der Brackets haben sich zwei Parameter als besonders kritisch erwiesen:

#### *Feedstockviskosität*

Die Spritzgussmasse darf in den im Vergleich zur Bauteilgeometrie relativ langen Angusskanälen des Bracketwerkzeugs nicht frühzeitig erstarren, muss also ausreichend niedrig viskos sein. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit des Metallpulvers erfolgt der Abkühlvorgang schneller als bei reinen Kunststoffgranulaten; bei zu rascher Erstarrung kommt es folglich zu einem Blockieren der Kanäle. Zu niedrige Viskositäten hingegen beeinträchtigen den Dosiervorgang. Der Feedstock lässt sich nicht aufdosieren, da er nicht ausreichend Druck auf die Schnecke ausüben kann. Als Konsequenz findet keine rückläufige Schneckenbewegung im Zylinder statt, und das geförderte Material läuft aus der Düse heraus. Ein negativer Staudruck, der dies durch ein Zurückziehen der Schnecke beim Aufdosieren verhindern würde, kann an der Anlage der Fa. Boy nicht eingestellt werden. Über ein Anpassen der Parameter Werkzeug-

temperatur, Einspritztemperatur und Einspritzgeschwindigkeit konnte die Viskosität der Spritzgussmasse variiert und der Einspritzvorgang schließlich zufriedenstellend durchgeführt werden.

*Mechanische Stabilität des Feedstocks*

Aufgrund der filigranen Bracketgeometrie mit Wandstärken von nur 180 µm ist beim Auswurfprozess eine ausreichende Feedstockstabilität nötig, damit das Bauteil durch die Wandreibung nicht zerstört wird. Dieser Punkt ist bei konventionellem Metallpulverspritzguss von untergeordneter Bedeutung, jedoch bei Micro-MIM-Anwendungen von großer Wichtigkeit. Unzureichende mechanische Stabilität, die wie in Kapitel 4.21 beschrieben anhand von Druckversuchen bestätigt wurde, erforderte einen Übergang vom am IEK-1 etablierten Bindersystem BS-01 zum System BS-02. Besonders wichtige Parameter beim Spritzvorgang selbst sind die Einspritztemperatur, die die Feedstockviskosität in hohem Maße beeinflusst, und die Temperatur der Werkzeugform, die das Erstarren der Spritzgussmasse verlangsamt bzw. beschleunigt. Auch Einspritzgeschwindigkeit und Kompressionsdruck haben eine elementare Wirkung auf den entstehenden Spritzling. Die Höhe des eingesetzten Nachdrucks, der der Volumenabnahme des Feedstocks während der Erstarrung in der Form entgegen wirkt, hat sich als unkritisch erwiesen. Aufgrund der Geometrie der Kavitäten mit teilweise sehr geringen und daher schnell auskühlenden Querschnitten, scheint der Nachdruck eher auf den Füllgrad des Angusses als auf die Brackets selbst zu wirken. Die in der Arbeit als optimal ermittelten Spritzparameter sind in **Tabelle 4.3** für die verwendeten Feedstocksysteme zusammengefasst. Sie konnten für alle genutzten Pulver erfolgreich angewendet werden.

**Tabelle 4.3:** Auflistung der für die unterschiedlichen Bindersysteme verwendeten Spritzparameter zur Herstellung der Bracketgrünlinge über Metal-Injection-Moulding an der Spritzgussanlage des Typs Boy XS

Bindersystem	Temperaturen [°C]				Dosieren [cm <sup>3</sup> ]	
	Werkzeug	Schnecke			Volumen	Massepolster
		Düse	Mitte	hinten		
BS-01	90	170	170	155	1,53	0,3
BS-02	60	170	170	155	1,53	0,3
BS-Referenz	80	180	175	160	1,53	0,3

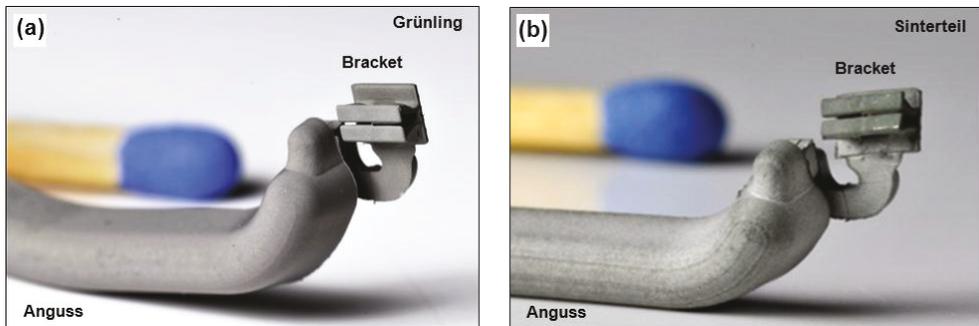
Bindersystem	Einspritzvorgang				Nachdruck		
	Volumenstrom [cm <sup>3</sup> /s]		Umschaltung nach [cm <sup>3</sup> ]	Druck [bar]		Druck [bar]	Zeit [s]
	1	2		1	2		
BS-01	0,8	1,5	1	750	800	350	2
BS-02	0,8	40	1	750	1000	350	2
BS-Referenz	0,8	15	1	750	1000	350	2

### Spritzgießen mit 316L-Pulver

Das feine 316L-Pulver ist mit einer Partikelgröße von  $d_{90} < 6 \mu\text{m}$  als Ausgangsmaterial für den Mikro-MIM-Prozess etabliert; Probleme beim Spritzvorgang aufgrund zu grober Pulverpartikel konnten daher ausgeschlossen werden. Die Pulvercharge 316L-01 eignete sich also besonders, um die Eignung der Bindersysteme zur Herstellung der Brackets zu untersuchen.

#### *Bindersystem BS-Referenz der Fa. PolyMIM*

Der Feedstock, basierend auf dem Bindersystem BS-Referenz und dem Pulver 316L-01 (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.4), ließ sich nach der Ermittlung geeigneter Anlagenparameter (**Tabelle 4.3**) problemlos und reproduzierbar an der Spritzgussmaschine verarbeiten. Um die Kavitäten des Formwerkzeugs zu füllen, war ein relativ hoher Einspritzvolumenstrom von  $15 \text{ cm}^3/\text{s}$  notwendig. Dies deutet auf eine hohe Viskosität des Feedstocks hin und war nicht anders zu erwarten, da sich die Spritzgussmasse im Kapilarviskosimeter, wie zuvor beschrieben, nicht verarbeiten ließ. Der Entformungsprozess verlief problemlos und die mechanische Stabilität der Grünlinge war für den Anwendungsfall ausreichend. Die aus dem Feedstock der Fa. PolyMIM hergestellten Spritzlinge wurden in Wasser entbindert. Hierfür wurden eine Temperatur des Wasserbads von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie Entbinderungszeiten von 3h, 6h und 24h gewählt. Die thermische Entbinderung erfolgte für 2 h bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , die anschließende Sinterung für 1h bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum. Die Entbinderungsprozessdauer erwies sich als unkritisch; unabhängig von den gewählten Parametern war es möglich sowohl den mit 5 mm Durchmesser relativ breiten Anguss als auch die Brackets selbst formstabil zu sintern. Die Schwindung lag bei 13,5 %, gemessen über die Bauteilbreite. **Abbildung 4.13** zeigt den Grünling mit einem Teil des Angusses sowie das fertig gesinterte Bauteil aus 316-L.



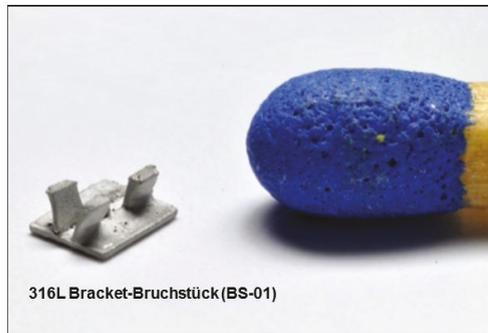
**Abbildung 4.13:** Bracket-Grünling eines mit dem Feedstock BS-Referenz verspritzten Feedstocks (a) und gesintertes Bauteil (b). Entbinderungsparameter: 4h,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  in Wasser, 3h bei  $600^\circ\text{C}$  in Argon. Sinterparameter:  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1h, Vakuum

#### *Bindersystem BS-01*

Auch der institutseigene Feedstock, basierend auf dem Bindersystem BS-01 und dem Pulver 316L-01, ließ sich an der Spritzgussanlage gut verarbeiten. Die niedrige Viskosität der Spritzgussmasse die auf die niedrig viskose Komponente PE190 ( $14,9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $150^\circ\text{C}$  und einer

Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  [101]) zurückzuführen ist, ermöglichte die Verwendung geringer Einspritzvolumenströme ( $1,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ ). Beim Entformungsvorgang kam es jedoch bei fast jedem Spritzzyklus zum Brechen der Bracketgrünlinge. Weder veränderte Abkühlparameter noch eine Optimierung des Auswurfprozesses bis hin zur vollständig manuellen Entnahme der Bauteile ermöglichten eine zerstörungsfreie Entformung. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten der zuvor diskutierten Druckversuche, bei denen Prüfkörper aus dem Bindersystem BS-01 die höchste Sprödigkeit aufwiesen.

Die beim Spritzprozess entstehenden Bruchstücke wurden für die Optimierung des Entbindungsprozesses genutzt. Während warmgepresste Zylinder ( $h = 5 \text{ mm}$ ,  $d = 12 \text{ mm}$ ) am IEK-1 standardmäßig für 48 h bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  in n-Hexan entbindert werden, wurde diese Zeit bei den Brackets aufgrund der geringen Wandstärke auf fünf Stunden verkürzt. Auch wenn der Spritzprozess selbst unzureichend war, konnten die entstandenen Bruchstücke formgetreu entbindert und dicht gesintert werden (**Abbildung 4.14**).



**Abbildung 4.14:** Gesintertes Bracket-Bruchstück hergestellt aus dem Bindersystem BS-01 und dem Pulver 316L-01. Beim Entformungsprozess in der Spritzgussanlage kam es aufgrund ungenügender Binderstabilität zum Brechen der Bauteile. Entbinderungsparameter: 4h,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  in n-Hexan, 2h bei  $500^\circ\text{C}$  in Argon. Sinterparameter:  $1000^\circ\text{C}$ , 1h, Vakuum.

Die Schwindung der Bauteile war mit 13 % nahezu identisch des Feedstocksystem der BS-Referenz. Aufgrund der schlechten Entformbarkeit der Brackets wurde auf weitere Versuche mit dem Bindersystem BS-01 verzichtet.

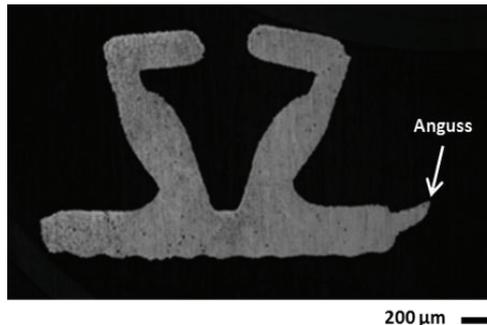
### *Bindersystem BS-02*

Auch mit dem Bindersystem BS-02 war ein problemloses Spritzen, Entbindern und Sintern der Brackets möglich. Die deutlich erhöhte Festigkeit durch den Austausch des kurzkettingen PE190 durch Hostalen, das eine weitaus höhere Kettenlänge aufweist, führt zu einem Anstieg der Viskosität (Hostalen:  $308 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $150^\circ\text{C}$  und einer Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  [101]). Der benötigte Einspritzvolumenstrom zur vollständigen Füllung der Bracketkavitäten war mit  $40 \text{ cm}^3/\text{s}$  im Vergleich zu den Systemen BS-01 und BS-Referenz deutlich erhöht. Durch die Zugabe von Stearinsäure als Gleitmittel wurde ein verbessertes Fließverhalten erreicht. Monomolekulare Schichten dieser Fettsäure lagern sich auf den Partikeloberflächen ab und reduzieren damit den Reibungskoeffizienten [113].

Die vorgestellten Vorversuche haben gezeigt, dass mit dem Bindersystem BS-02 ein hauseigenes für Micro-MIM-Anwendungen nutzbares Bindersystem zur Verfügung steht. Zudem ist es besonders für sauerstoff- und kohlenstoffaffine Pulver geeignet, da der Eintrag dieser Elemente beim thermischen Entbindern in das Pulversystem gering ist (vgl. Abbildung 4.9). Das System BS-02 wurde für die weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Spritzversuche ausschließlich verwendet.

### Spritzgießen mit Ti6Al4V-Pulver

Die Verarbeitung größerer Pulverchargen, wie sie bei NiTi aufgrund der Pulverherstellung unvermeidbar sind, wurde aufgrund der besseren Verfügbarkeit anhand von Ti6Al4V-Pulver untersucht. Trotz des deutlich größeren Pulvers (siehe Abbildung 4.12) konnten Brackets hergestellt werden, die nach dem Sintern eine gute Formtreue aufwiesen. **Abbildung 4.15** zeigt einen entsprechenden Querschnitt. Bezieht man dieses Ergebnis auf die zur Verfügung stehenden Fraktionen der NiTi-Chargen, ist neben der Verarbeitung der feinen Fraktion ( $< 25 \mu\text{m}$ , Pulver NiTi-03) auch die Verarbeitung der mittleren Fraktion ( $25\text{--}45 \mu\text{m}$ , Pulver NiTi-02) aussichtsreich. Der für den Metallpulverspritzguss nutzbare Pulveranteil der Charge 1026/3 steigt somit von 12 wt.% auf 28 wt.%, wodurch sich die Ökonomie des Gesamtprozesses deutlich erhöht.

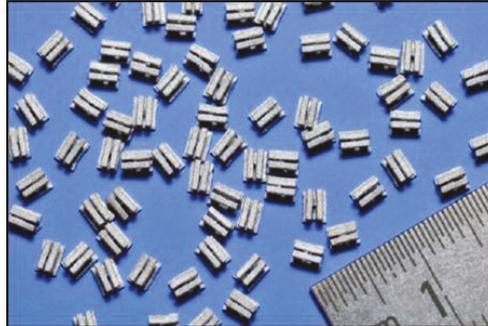


**Abbildung 4.15:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines gesinterten Ti6Al4V-Bracket im Querschliff. Sinterparameter: 1250 °C, 1h, Vakuum

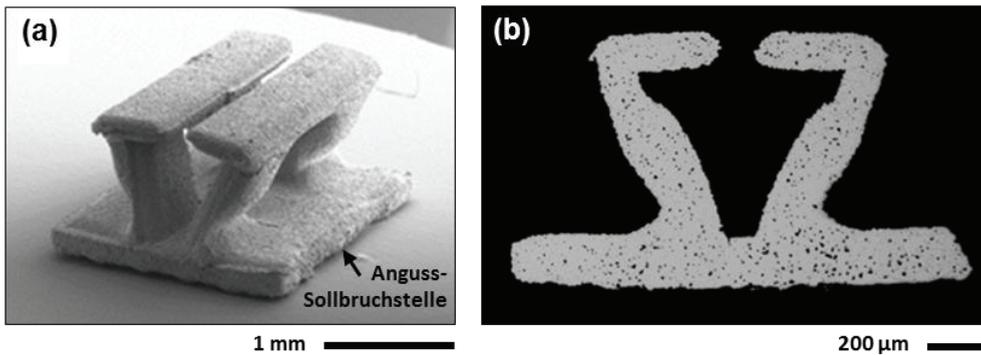
### 4.2.3 Übertragung der Ergebnisse auf Brackets aus NiTi

Die Partikelgrößenverteilung der NiTi-Pulverfraktion NiTi-04 liegt größenmäßig zwischen der des 316L- und des Ti6Al4V-Pulvers (vgl. Abbildung 4.12). Entsprechend problemlos ließ sich der mit diesem Pulver compoundingierte Feedstock an der Spritzgussanlage verarbeiten. **Abbildung 4.16** zeigt einige gesinterte Brackets aus der Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub>-Legierung NiTi-04. In **Abbildung 4.17** erkennt man, dass auch bei der Verwendung des NiTi-Pulvers eine gute Formtreue vorliegt. Im Vergleich zum Bracket aus Ti6Al4V ist eine deutlich stärker ausgeprägte Porosität vorhanden. Diese ist auf die bei NiTi generell schlechtere Sinteraktivität zurückzuführen [39]. Die für das Sintern nötigen Diffusionsprozesse der Nickel- und Titanato-

me werden durch die Oxidschichten auf den Pulverpartikeln behindert. Sintertemperaturen nahe dem Schmelzpunkt des Materials und damit eine erhöhte Mobilität der Atome sind nötig, um eine zufriedenstellende Sinterrate zu erreichen. Bei Ti6Al4V hingegen ist eine hohe Löslichkeit für Sauerstoff gegeben [110]. Dieser kann bei den für das Sintern üblichen Temperaturen in die Pulverpartikel einwandern und die Diffusion der Titanatome an den Grenzflächen der Partikel kann leichter stattfinden.



**Abbildung 4.16:** gesinterte NiTi-Brackets aus Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> (Bindersystem BS-02, Pulver NiTi-04). Sinterparameter: 1240°C, 10h, Vakuum



**Abbildung 4.17:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines bei 1240 °C für 10 h gesinterten Brackets aus Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> (Bindersystem BS-02, Pulver NiTi-04) (a) und lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs (b).

Ansätze zur Verringerung der Restporosität von NiTi durch Zugabe von Nickel- und Titan-Elementpulvern zum vorlegierten binären Material werden an späterer Stelle diskutiert. Durch Bildung einer partiellen Flüssigphase konnte vor allem bei Zugabe von Ni-Pulver eine stärkere Verdichtung des Werkstoffs erreicht werden.

Die nach dem Sinterprozess vorliegende Oberflächenrauigkeit der mit den drei verschiedenen Pulver-Werkstoffen hergestellten Brackets wird in **Tabelle 4.4** dargestellt. Im Vergleich zum konkurrierenden Feinguss ( $R_a$  minimal 3,2 µm [114]) können deutlich niedrigere Werte erzielt werden. Bei dem Werkstoff NiTi konnte durch Erhöhen der Sintertemperatur von 1240 °C auf 1250 °C eine weitere Reduzierung der Rauigkeit erreicht werden; hinsichtlich der Formstabilität der Brackets beim Sintervorgang war diese Temperatur jedoch kritisch, beson-

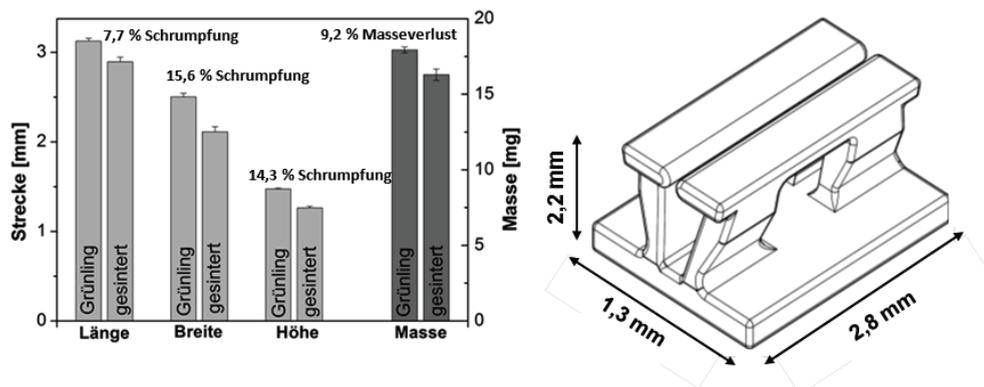
ders wenn die feinste Pulvercharge ( $< 25 \mu\text{m}$ ) eingesetzt wurde. Die Brackets verformten sich und hafteten irreversibel an der Sinterunterlage an.

**Tabelle 4.4:** Rauigkeitswerte der aus verschiedenen Materialien hergestellten gesinterten Brackets gemessen nach der DIN EN ISO 4288. Die Werte wurden jeweils über drei Messlinien von je 2,5 mm Länge gemittelt.

Werkstoff	Sinterparameter	Ra [ $\mu\text{m}$ ]	Rz [ $\mu\text{m}$ ]
316 L	1000 °C, 1h, Vakuum	1,11	5,94
Titan	1250 °C, 1h, Vakuum	1,56	8,35
NiTi	1240 °C, 10 h, Vakuum	1,94	14,93
NiTi	1250 °C, 10 h, Vakuum	1,25	10,45

### Maßhaltigkeit der NiTi-Brackets

Um Sinterschwindung und Maßhaltigkeit der Bauteile zu beurteilen, wurden sowohl gesinterte Brackets als auch Grünlinge vermessen und gewogen. Die ermittelten Daten sind zusammen mit den Zielmaßen, die unter Berücksichtigung der Sinterschwindung erreicht werden sollten, in **Abbildung 4.18** und **Tabelle 4.5** eingetragen.



**Abbildung 4.18:** Abmessungen und Masse der NiTi-Brackets mit eingetragenem Sinterschwind bzw. Masseverlust. Verglichen werden die Grünlinge mit den gesinterten Bauteilen. Gemittelt wurden je 10 Messungen an den gesinterten Brackets und 5 Messungen an den Grünlingen. Sinterparameter: 1240 °C, 10 h, Vakuum

Während die Schwindung in Bezug auf Breite und Höhe ähnliche prozentuale Werte aufweist, findet in Längsrichtung eine geringere Volumenabnahme statt. Dies deutet auf eine inhomogene Verdichtung des Pulvers in der Kavität hin, die eventuell durch weitere Optimierung der Spritzparameter, behoben werden kann. Vergleicht man die Ist- mit den Sollwerten kann bei Breite und Höhe ein Untermaß von 0,09 mm bzw. 0,08 mm festgestellt werden; bei der Länge liegt, zurückzuführen auf die geringere Schwindung, ein Übermaß von 0,09 mm vor. Nach DIN ISO 2768 ergeben sich für MIM-Bauteile bei Nennmaßen zwischen 0,5 mm und 3 mm zulässige Toleranzen von  $\pm 0,10$  mm für die Toleranzklasse „mittel“. Diese Werte werden eingehalten (**Tabelle 4.5**). Die für die Toleranzklasse „fein“ geforderten maximalen Abweichungen von 0,005 mm wurden nur bei der Breite geringfügig überschritten. Der Grund ist

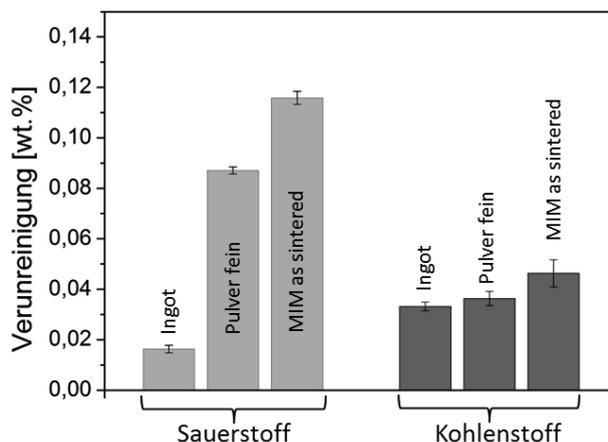
vermutlich in der Sollbruchstelle zwischen Anguss und Bauteil zu finden, die an dieser Stelle liegt.

**Tabelle 4.5:** Maße und Gewicht der Spritzlinge im grün- und gesinterten Zustand sowie Schwindung und Masseverlust. n = 10 für Sinterteile, n = 5 für Grünteile

	Zielmaß	Grünling	as sintered	Schrumpfung / Masseverlust [%]
Länge [mm]	2,8	3,13±0,031	2,89±0,049	7,7
Breite [mm]	2,2	2,50±0,038	2,11±0,057	15,6
Höhe [mm]	1,34	1,47±0,001	1,26±0,018	14,3
Gewicht [mg]	-	17,93±0,197	16,29±0,372	9,2

### Phasenumwandlungsverhalten der gesinterten NiTi-Brackets

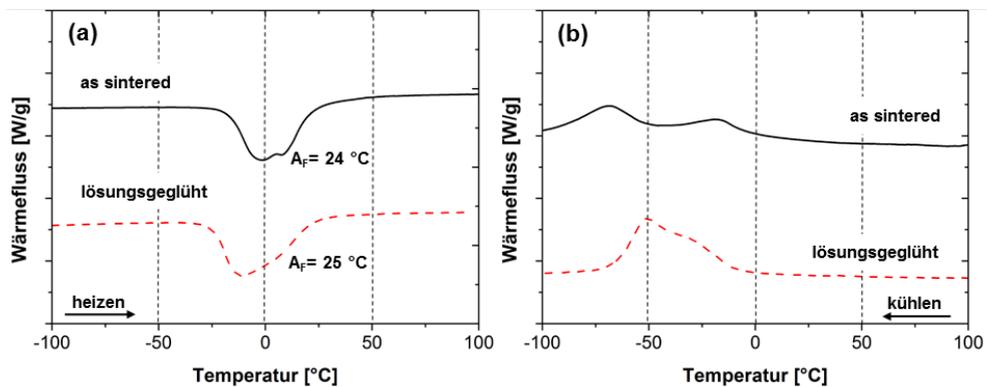
Durch die Zusammensetzung des vorlegierten NiTi-Pulvers sind die Umwandlungstemperaturen des späteren Bauteils grundsätzlich vorgegeben; sie werden jedoch bei der Prozessführung durch die Bildung von Oxiden, Karbiden, oder beim Abkühlen durch die entstehende Ausscheidung  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  zusätzlich beeinflusst, wodurch die Reproduzierbarkeit eingeschränkt wird. Eine ausführliche Diskussion findet sich in Kapitel 2.21. Um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen, muss der Anteil an Verunreinigungen während der gesamten Prozesskette kontrolliert werden. In diesem Fall kann die nominelle Ausgangszusammensetzung des Ingots, aus dem die Pulver verdüst werden, an die zu erwartende Temperatur-Shift angepasst werden. Möglichkeiten zur nachträglichen Justierung der Umwandlungstemperaturen durch gezielte  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Ausscheidung werden an späterer Stelle diskutiert, sollten aber aufgrund der damit verbundenen Einbußen der mechanischen Eigenschaften möglichst vermieden werden. **Abbildung 4.19** zeigt die Sauerstoff- und Kohlenstoffaufnahme der Legierung nach den verschiedenen pulvermetallurgischen Prozessschritten für die Bracket-Herstellung.



**Abbildung 4.19** Sauerstoff- und Kohlenstoffaufnahme während der pulvermetallurgischen Prozesskette am Beispiel des Pulvers NiTi-04, compounding mit dem Bindersystem BS-02

Im Fall der Bracketanwendung werden für das geforderte pseudoelastische Materialverhalten bei Körpertemperatur  $A_F$ -Temperaturen von 37 °C benötigt. Die Umwandlungstemperaturen konnten nicht direkt an gesinterten Brackets ermittelt werden. Aufgrund des schlechten Wärmeflusses in Folge der profilierten Bracketunterseite, gekoppelt mit der geringen Masse des Bauteils, waren die gemessenen DSC-Kurven nicht auswertbar. Die im Folgenden diskutierten Messungen der Phasenumwandlungstemperaturen erfolgten an den Angusstücken, die gemeinsam mit den Brackets gesintert wurden und somit identisches Umwandlungsverhalten erwarten lassen.

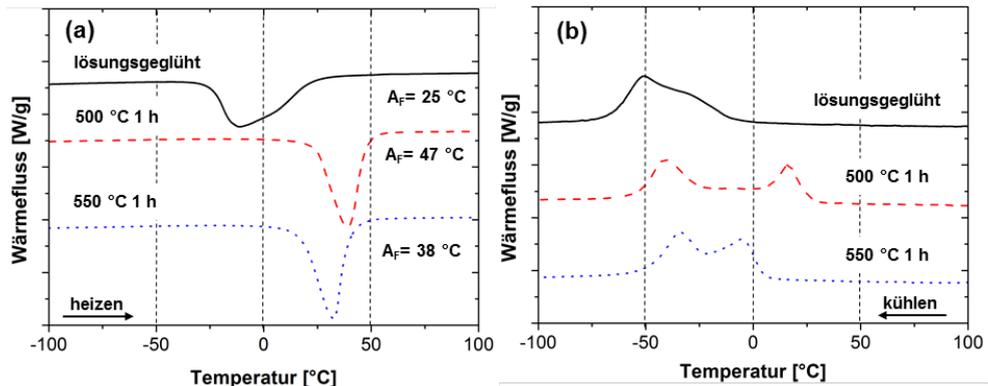
**Abbildung 4.20** zeigt die DSC-Kurven von Bracketangüssen im Zustand „as sintered“ und „lösungsgeglüht“. Wie erwartet sinken die Phasenumwandlungstemperaturen durch das Lösungsglühen aufgrund der Unterdrückung der  $Ni_4Ti_3$ -Phase ab. Die Analyse der Kurve zeigt eine vorliegende  $A_F$ -Temperatur von 25 °C. Da die Anwendungstemperatur (37 °C) bereits deutlich oberhalb der gemessenen  $A_F$ -Temperatur liegt, weist der Austenit eine relativ hohe Stabilität auf, wodurch größere Spannungen für die spannungsinduzierte martensitische Phasenumwandlung und damit für den pseudoelastischen Effekt notwendig werden.



**Abbildung 4.20:** Umwandlungstemperaturen der Bracketangüsse im „as sintered“ Zustand und nach einer Lösungsglühung (950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser). Austenitische Umwandlung beim Aufheizen (a) und martensitische Umwandlung beim Abkühlen (b). Die für die Pseudoelastizität ausschlaggebende  $A_F$ -Temperatur ist in die Kurvenverläufe eingetragen.

### Justierung der Umwandlungstemperaturen durch gezielte Ausscheidung von $Ni_4Ti_3$

Eine Möglichkeit zur Anpassung der Phasenumwandlungstemperaturen besteht in der gezielten Ausscheidung der  $Ni_4Ti_3$ -Phase durch eine zusätzliche Wärmebehandlung. Die nickelreiche Phase reichert die NiTi-Matrix mit Titan an und verschiebt somit, der bekannten Kurve von Frenzel et al. [32] folgend, auch  $A_F$  zu höheren Temperaturen hin. Weiterhin wirkt sie als Keim für die Phasenumwandlung und behindert gleichzeitig deren Fortschreiten durch das Kristallgitter. Die Resultate einer zusätzlichen Wärmebehandlung der gesinterten Brackets sind in **Abbildung 4.21** dargestellt. Nach dem Sintern wurden die Bracketangüsse lösungsgeglüht und anschließend bei 500 °C bzw. 550 °C für eine Stunde ausgelagert.



**Abbildung 4.21:** Phasenumwandlungstemperaturen der Brackett-Angüsse im lösungsgeglühten Zustand (950 °C 1h, Abschrecken in Eiswasser) und bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Austenittemperaturen (a) und Martensittemperaturen (b). Die für die Pseudoelastizität ausschlaggebenden  $A_F$ -Temperaturen sind in die Kurvenverläufe eingetragen.

Die Wirkung der entstehenden metastabilen  $Ni_4Ti_3$ -Phase ist relativ komplex. Zum einen begünstigt sie durch ihre teilweise bzw. vollständige Inkohärenz zur Matrix die Erzeugung von Spannungsfeldern und damit eine nun energetisch bevorzugte Umwandlung über eine Zwischenphase (R-Phase). Die breiten Peaks mit zweifachen Maxima in **Abbildung 4.21b** sind ein deutliches Indiz für das Auftreten dieser Phase nach der Wärmebehandlung. Aufgrund des im Vergleich zur Matrix erhöhten Ni-Gehalts der Ausscheidungen verarmt die Matrix an Nickel und die Umwandlungstemperaturen steigen an. Dieser Effekt wird im industriellen Maßstab zum Anpassen der  $A_F$ -Temperatur genutzt. Weiterhin kann die  $Ni_4Ti_3$ -Phase in Abhängigkeit der Auslagerungstemperaturen und -zeiten kohärent bzw. inkohärent zur umgebenen Matrix sein und so je nach Art der Verspannung an den Grenzflächen die Umwandlungen begünstigen oder unterdrücken. Die Parameter der gezeigten Auslagerungsversuche wurden in Anlehnung an Literaturwerte [17] ausgewählt. Die Auslagerung bei 550 °C für 1 h mit anschließendem Abschrecken führte zu einer  $A_F$ -Temperatur von 38 °C und verfehlte damit die Zieltemperatur von 37 °C nur um 1 °C. Die wärmebehandelten Brackets erfüllen demnach die Anforderung nach Pseudoelastizität bei Körpertemperatur.

Die gezielte Ausscheidung der  $Ni_4Ti_3$ -Phase ist eine Möglichkeit, die gewünschten Umwandlungstemperaturen einzustellen und somit Schwankungen der Umwandlungstemperaturen in den Pulverchargen auszugleichen. Soll die bestmögliche mechanische Stabilität erreicht werden, ist jedoch der lösungsgeglühte Zustand zu bevorzugen. Entsprechend muss dann schon der Ni-Gehalt des Ausgangspulvers unter Berücksichtigung der aus O- und C-Aufnahme resultierenden Verschiebung der Phasenumwandlungstemperaturen gewählt werden. Eine Erhöhung des Nickelgehalts um 0,1 at.% führt zu etwa 10 °C niedrigeren Phasenumwandlungstemperaturen [32]. Für die Herstellung von Brackets mit dem Bindersystem BS-02 und der Pulverfraktion < 25  $\mu m$  ist demnach eine nominelle Ingotzusammensetzung von  $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$  anstelle des in der Arbeit verwendeten  $Ni_{50,8}Ti_{49,2}$ -Pulvers erfolgversprechend, wenn bei 37 °C im lösungsgeglühten Zustand Pseudoelastizität erreicht werden soll.

## Justierung der Umwandlungstemperaturen durch Auflegieren mit Nickel- oder Titan-Elementpulvern

Eine weitere Möglichkeit zum Anpassen der Umwandlungstemperaturen besteht in der gezielten Zugabe von Ni- oder Ti-Elementpulvern zum vorlegierten NiTi-Pulver. Auch hierdurch kann das Ni:Ti-Verhältnis verändert werden, jedoch ohne dass die Bildung von  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  die mechanische Stabilität der Bauteile negativ beeinflusst. Berücksichtigt werden muss dabei jedoch das Auftreten einer Schmelzphase beim Sintern, die zwar, wie später diskutiert, positiv auf die erreichbare Enddichte des Bauteils wirken kann, zum anderen aber möglicherweise zu Instabilitäten der Brackets während des Sinterprozesses führt. In diesem Kontext wurden erste Versuche durchgeführt, die im Folgenden diskutiert werden.

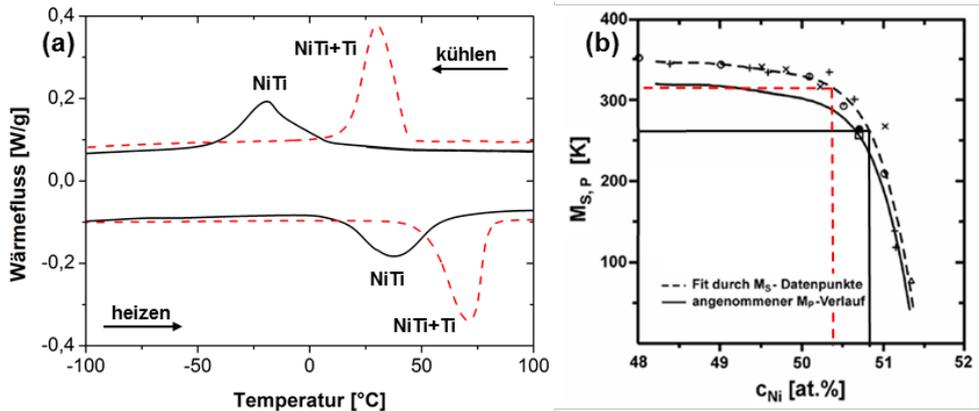
In **Tabelle 4.6** sind die verschiedenen verwendeten Pulvermischungen eingetragen. Warmgepresste Proben, hergestellt aus dem Bindersystem BS-01, wurden bei 1250 °C für 10 h im Vakuum gesintert und anschließend lösungsglüht (950 °C, 1 h, Abschrecken in Eiswasser). Die über DSC ermittelten  $M_S$ -Temperaturen wurden anschließend mit den theoretisch zu erwartenden Werten verglichen.

**Tabelle 4.6:** Zusammenfassung der für die Sinterstudien verwendeten Pulver mit nomineller Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung. Die  $M_S$ -Temperaturen wurden an warmgepressten Proben experimentell bestimmt und mit den theoretisch ermittelten Werten verglichen.

Verwendete Pulver	Nominelle Zusammensetzung	Partikelgröße $d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$M_S$ theoretisch [°C]	$M_S$ experimentell [°C]
NiTi-02	Ni50,8Ti49,2	36	-3	0
Ti-01	Titan	63	--	--
NiTi-02 + Ti-01	Ni50,4Ti49,6	Pulvermischung	37	44
NiTi-05	Ni49,7Ti50,3	21	59	57
Ni-01	Nickel	13	--	--
NiTi-05 + Ni-01	Ni51,0Ti49,0	Pulvermischung	-61	-96

### *Auflegieren von nickelarmem NiTi-Pulver mit Titan*

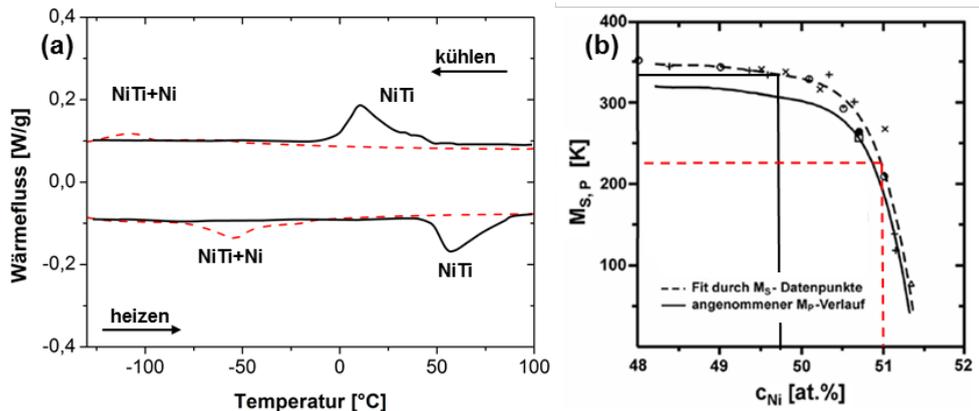
Nickelreiches vorlegiertes Ausgangspulver der nominellen Zusammensetzung Ni50,8Ti49,2 (Pulver NiTi-02) wurde mit Ti-Elementpulver auflegiert, so dass eine nominelle Zusammensetzung von Ni50,4Ti49,6 resultierte. Wie **Abbildung 4.22b** zu entnehmen ist, wurde bei dieser Zusammensetzung im lösungsgelühten Zustand eine  $M_S$ -Temperatur von ca. 37 °C erwartet. Der über DSC-Analyse ermittelte Wert der gesinterten Probe näherte sich der erwarteten Umwandlungstemperatur mit 44 °C gut an. Beachtenswert ist die schmale Ausprägung der Peaks in der DSC-Kurve. Diese Beobachtung spricht für eine sehr homogene Verteilung des Elementpulvers über Diffusionsprozesse. Bei inhomogener Verteilung wäre aufgrund punktuell variierender Ni:Ti-Verhältnisse eine starke Aufweitung der Peaks zu erwarten.



**Abbildung 4.22:** DSC-Kurven warmgepresster NiTi-Proben. Binäres nickelreiches NiTi-Pulver (NiTi-02, durchgezogene Linie) und aufgelegt mit Titan (NiTi-02 + Ti-01, gestrichelte Linie) (a). Einfluss des Nickelgehalts auf die theoretischen  $M_S$ -Temperaturen (b).

*Auflegieren von nickelreichem NiTi-Pulver mit Nickel*

Zum Absenken der Phasenumwandlungstemperaturen wurde das nickelarme vorlegierte Ausgangspulver NiTi-05 der nominellen Zusammensetzung Ni<sub>49,8</sub>Ti<sub>50,2</sub> mit dem Nickelpulver Ni-01 aufgelegt. Die dadurch entstehende nominelle Zusammensetzung lag bei Ni<sub>51,0</sub>Ti<sub>49,0</sub>. Eine Abnahme der  $M_S$ -Temperatur auf -61 °C war zu erwarten, der experimentelle Wert lag mit -96 °C jedoch deutlich tiefer (**Abbildung 4.23**).



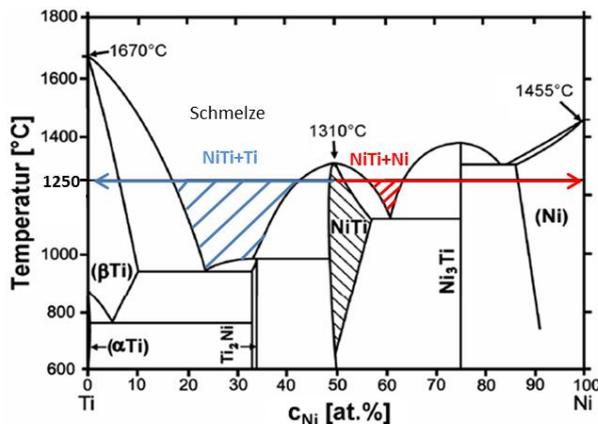
**Abbildung 4.23:** DSC-Kurven warmgepresster NiTi-Proben. Binäres nickelarmes NiTi-Pulver (NiTi-05, durchgezogene Linie) und aufgelegt mit Nickel (NiTi-05 + Ni-01, gestrichelte Linie) (a). Einfluss des Nickelgehalts auf die theoretischen  $M_S$ -Temperaturen (b).

Die Peaks in der DSC-Analyse sind schwach ausgeprägt und relativ breit. Eine homogene Verteilung des Ni-Pulvers scheint nicht vorzuliegen, entsprechend sind die Phasenumwandlungstemperaturen auch nicht klar definiert. Weiterhin besteht aufgrund des steileren Kurvenverlaufs in **Abbildung 4.23b** eine deutlich stärkere Abhängigkeit von Umwandlungstemperaturen und Ni-Gehalt; eine exakte Justierung ist also schwieriger zu erzielen. Die inhomogene Verteilung ist ebenfalls in der Mikrostruktur sichtbar (Diskussion folgt später). Eventuell

spielt die Partikelgröße des zulegierten Elementpulvers in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle. Bei dem feinen Nickel-Pulver (vgl. Tabelle 4.6) könnte eine mögliche Segregation ein gleichmäßiges Ni:Ti-Verhältnis verhindern. Das grobe Ti-Elementpulver wird beim Mischungsprozess hingegen homogen verteilt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass es thermodynamisch einfacher ist eine Ni-Überstöchiometrie mit Ti auszugleichen, als sie durch Zugabe von Ni zu erzeugen.

### Verringerung der Porosität durch Zulegieren von Ni- oder Ti-Elementpulvern zum vorlegierten NiTi

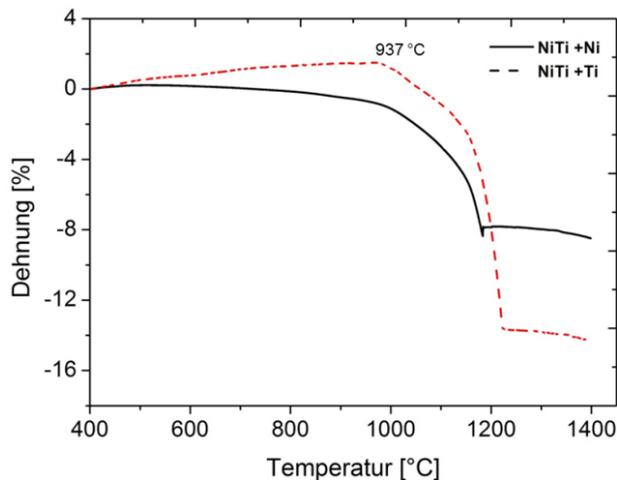
Die Zugabe von Nickel- oder Titan-Elementpulvern zu binären vorlegierten Pulvern beeinflusst nicht nur die Umwandlungstemperaturen, sondern verschiebt auch in hohem Maße das Ni:Ti-Verhältnis an den Kontaktstellen der Pulverpartikel. Wie in **Abbildung 4.24** verdeutlicht wird, liegt an den Grenzflächen zwischen Ti- und NiTi-Partikeln bzw. Ni- und NiTi-Partikeln vor und unmittelbar nach dem Einsetzen der Sinterung eine starke Abweichung von der stöchiometrischen NiTi-Zusammensetzung vor. Aus dem Phasendiagramm wird ersichtlich, dass bei den üblichen Sinterparametern im Bereich von 1240-1250 °C sowohl auf der nickelreichen als auch auf der titanreichen Seite mit dem Auftreten einer Schmelze gerechnet werden muss.



**Abbildung 4.24:** NiTi-Phasendiagramm mit eingezeichneten Schmelzphasen, die durch die Zugabe von Ni- oder Ti-Elementpulvern zum vorlegierten NiTi bei einer Sinter Temperatur von 1250 °C erzeugt werden können

An den Pulverschüttungen durchgeführte Dilatometermessungen zeigten im Falle der Zugabe von Ti-Partikeln zu NiTi bereits ab 973 °C einen deutlich einsetzenden Sinterschwund (**Abbildung 4.25**). Diese Temperatur stimmt mit dem Eutektikum auf der titanreichen Seite des Phasendiagramms (942 °C) im Rahmen der Messgenauigkeit relativ gut überein. Die Diffusionsvorgänge und damit auch der Sinterablauf werden durch die auftretende Schmelze stark beschleunigt.

Wird das Sinterverhalten der NiTi + Ni-Pulverschüttung untersucht, ist ebenfalls ein frühzeitiges Einsetzen der Sinterschwindung zu beobachten. Ein so deutlicher Übergang wie im System NiTi+Ti lag jedoch nicht vor. Er wäre bei 1118 °C, der Temperatur des Eutektikums auf der nickelreichen Seite, zu erwarten. Die Ni-Zugabe führt jedoch schon bei niedrigeren Temperaturen zu einer einsetzenden Sinterschwindung. Es wird vermutet, dass es bereits bei Temperaturen unterhalb von 1118 °C zu einer signifikanten Diffusion der Ni-Atome in Verbindung mit einer messbaren Versinterung kommt. Dieser Effekt wird durch den im Vergleich zu Titan geringeren Radius der Ni-Atome (Nickel: 149 pm, Titan: 176 pm [115]) unterstützt, der zu einer höheren Diffusionsrate der Ni-Atome führt.



**Abbildung 4.25:** Ergebnisse der Dilatometermessungen, durchgeführt an den Pulvermischungen NiTi-02+Ti-01 bzw. NiTi-05+Ni-01. Aufheizrate: 5 K/min, Vakuum

Eine beim Sintervorgang auftretende Schmelzphase erhöht also die Diffusionsrate der beteiligten Atome erheblich. Der Transport der Ni- bzw. Ti-Atome im porösen Bauteil wird durch Lösungs- bzw. Wiederausscheidungs Vorgänge in der Schmelze unterstützt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass eine Wechselwirkung der Ni-Atome mit der Oxidschicht auftritt. Die Korngrenzen werden von der Oxidschicht „gereinigt“ und im Bereich der Kontaktstellen kommt es zu einer raschen Ausbildung der Sinterhalse.

Die auftretende Schmelzphase erhöht das Risiko des Formverlusts beim Sintern sowie der Reaktion mit der Unterlage. Die geringe Zugabe von Nickel und Titan in den vorgestellten Versuchen führte zu keiner Beeinträchtigung der Formstabilität. In **Abbildung 4.26** sind lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen warmgepresster Proben ohne und mit Nickelzugabe gezeigt, die bei 1250 °C gesintert wurden. Es ist zu sehen, dass bei Nickelzugabe die Porosität im Vergleich zu Presslingen aus reinem NiTi-Pulver deutlich verringert wird. Die höhere Dichte wurde jedoch, sichtbar in den geringer vergrößerten Aufnahmen in **Abbildung 4.27**, nur in manchen Bereichen der Probe nachgewiesen. Eventuell war die Verteilung der Ni-Partikel im Feedstock, bedingt durch partikelgrößenabhängige Segregationsprozesse, inhomogen. Darauf deuten auch die relativ breiten Peaks in der DSC Kurve hin

(Abbildung 4.23). Wie bereits diskutiert, ist eine Optimierung des Homogenisierungsvorgangs beim Mischen der Pulver erforderlich.

Bei Titanzugabe zum binären Ausgangspulver konnte die Porosität hingegen nicht signifikant gesenkt werden (Abbildung 4.28). Der geringe Anteil des zulegierten Ti-Pulvers (NiTi + 1 at.% Ti versus NiTi + 2,5 at.% Ni) spielt in diesem Zusammenhang eventuell eine Rolle.

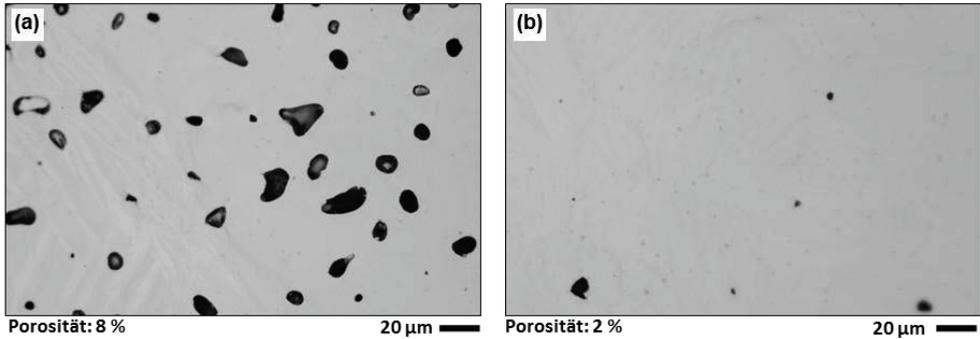


Abbildung 4.26: Restporosität einer warmgepressten Probe aus binärem NiTi (a) und nach Zugabe von Ni-Elementpulver (b). Verwendete Pulver: NiTi-05, Ni-01 Sinterparameter: 1250 °C, 10 h, Vakuum

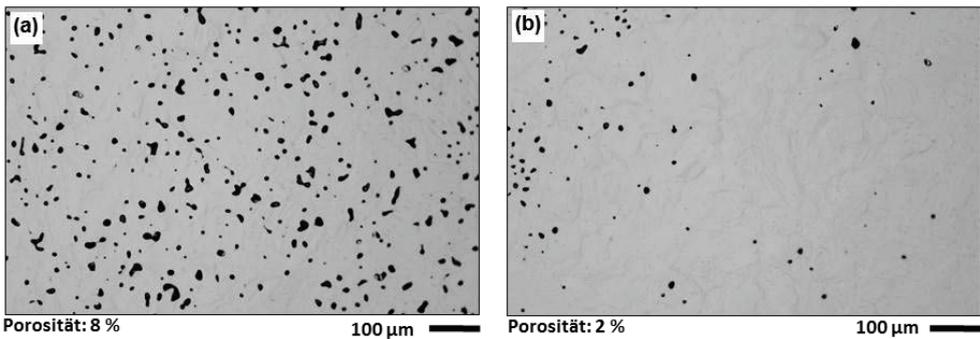


Abbildung 4.27: Restporosität einer warmgepressten Probe aus binärem NiTi (a) und nach Zugabe von Ni-Elementpulver (b) in niedrigerer Vergrößerung. Verwendete Pulver: NiTi-05, Ni-01, Sinterparameter: 1250 °C, 10 h, Vakuum

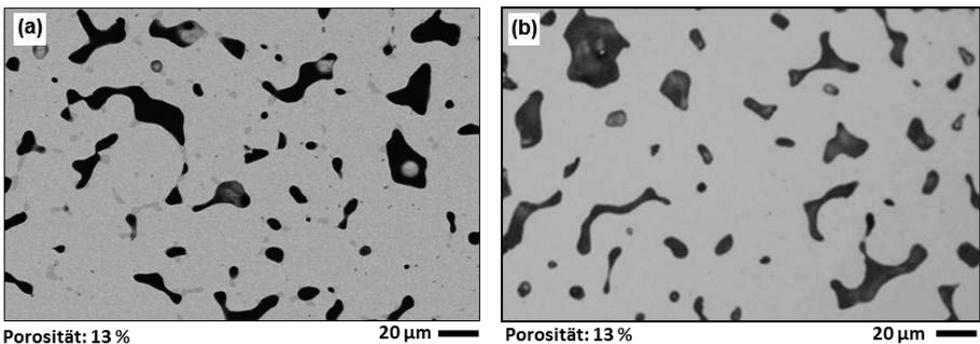
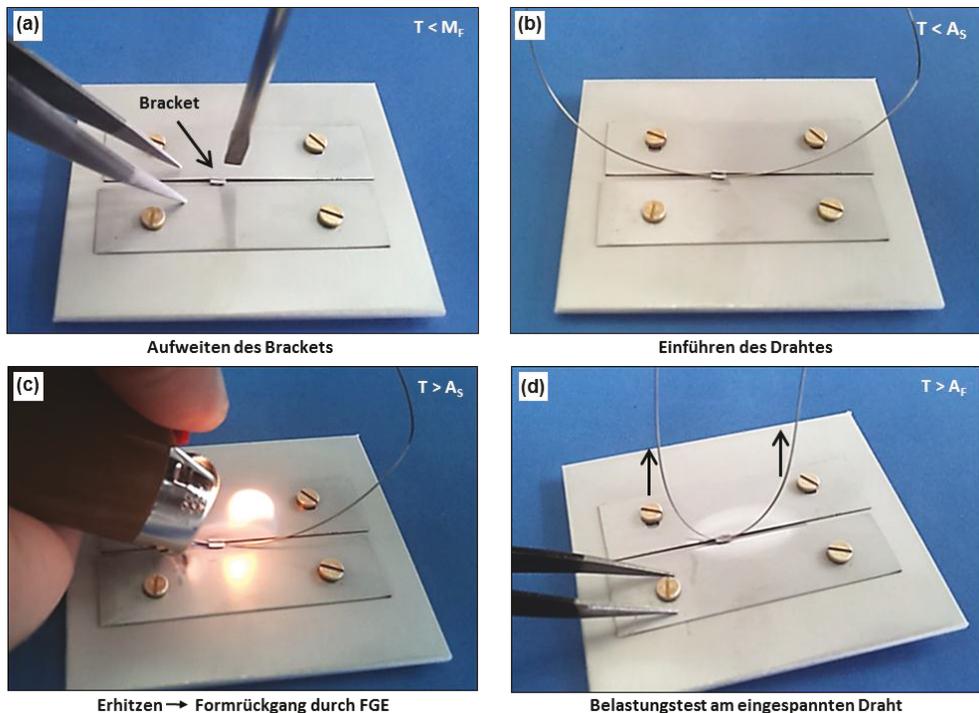


Abbildung 4.28: Restporosität einer warmgepressten Probe aus binärem NiTi (a) und nach Zugabe von Ti-Elementpulver (b). Verwendete Pulver: NiTi-02, Ti-01, Sinterparameter: 1250 °C, 10 h, Vakuum

### Nachweis des Formgedächtniseffekts

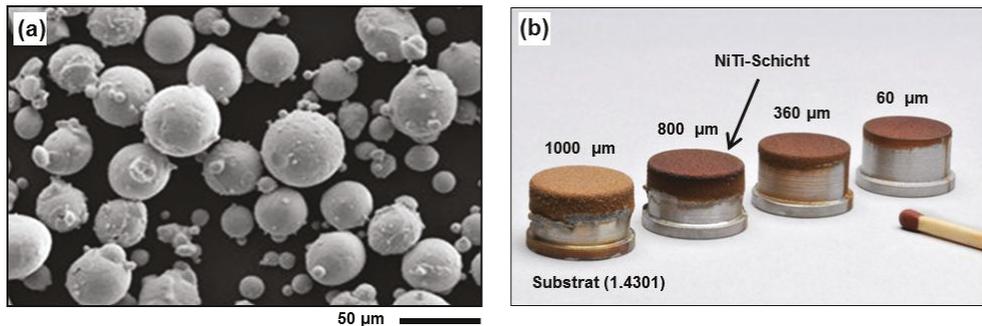
Zum Nachweis des Formgedächtniseffekts wurde aufgrund der besseren Darstellungsmöglichkeit der Einweg-Formgedächtniseffekt anstelle der Pseudoelastizität gewählt. Für ein leichteres Handling wurden die filigranen Brackets in die in **Abbildung 4.29** gezeigte Halterung eingespannt. Die Brackets zeigten im Zustand „as sintered“ folgende über DSC ermittelte Phasenumwandlungstemperaturen:  $M_S = -10\text{ °C}$ ,  $M_F = -100\text{ °C}$ ,  $A_S = -30\text{ °C}$ ,  $A_F = +25\text{ °C}$ . Durch Kühlen in flüssigem Stickstoff ( $T = -196\text{ °C}$ ) wurde ein vollständig martensitisches Gefüge eingestellt. Die martensitische duktile Phase ließ sich durch einen Schraubendreher mechanisch leicht aufweiten (**Abbildung 4.29a**). Auf atomarer Ebene beruht die dabei zurückbleibende pseudoplastische Aufweitung auf der Entzwillung günstig zur Verformungsrichtung gelegener Martensitvarianten. Nach dem Einführen eines Drahtes und anschließendem Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von  $A_F$  kam es zu einem Formrückgang, wodurch der Draht eingeklemmt wurde. **Abbildung 4.29d** demonstriert den Klemmeffekt des Brackets durch Anheben der kompletten Platte beim Ausüben einer Zugbelastung.



**Abbildung 4.29:** Demonstration der Funktion am Beispiel des Ein-Weg-Formgedächtniseffekts. Aufweiten des zuvor in flüssigem Stickstoff gekühlten Brackets (a), Einführen eines Drahtes in das aufgeweitete Bracket (b), Formrückgang durch Erhitzen (c) und Demonstration der Haltekraft (d).

### 4.3 Herstellung und Charakterisierung kavitationsresistenter NiTi-Schichten

Für die Entwicklung kavitationsresistenter NiTi-Schichten in Zusammenarbeit mit Projektpartnern an der Ruhr-Universität Bochum wurde über das Verfahren des Niederdruckplasmaspritzens NiTi-Pulver auf Probenträger aus austenitischem Stahl aufgespritzt. **Abbildung 4.30** zeigt das Ergebnis einer Beschichtungskampagne. Die Dicke der Schichten wurde über die Anzahl der Spritzzyklen variiert. Das verwendete Pulver bestand aus dem Grobanteil der Charge 1026/3, der für den Metallpulverspritzguss nicht verwendet werden konnte.

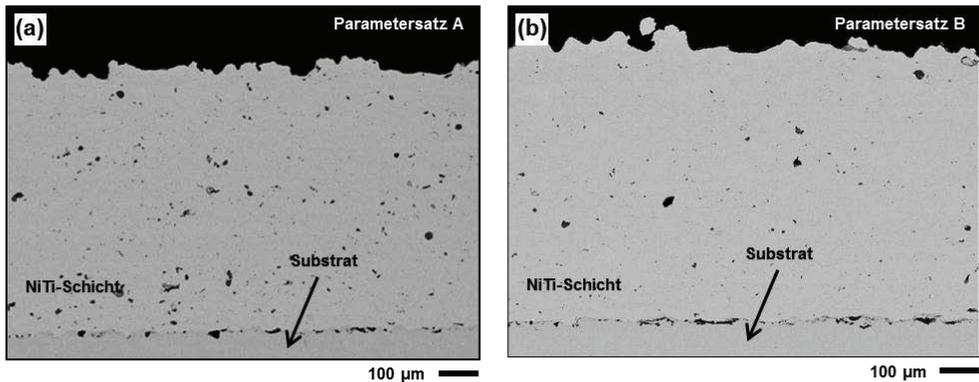


**Abbildung 4.30:** Für den LPPS-Prozess verwendetes Ausgangspulver NiTi-01 (a) und Substrate mit aufgespritzter NiTi-Schicht verschiedener Dicke [60 µm (1 Zyklus), 360 µm (6 Zyklen), 800 µm (18 Zyklen) und 1000 µm (24 Zyklen)] (b).

### Mikrostruktur und Phasenumwandlungstemperaturen

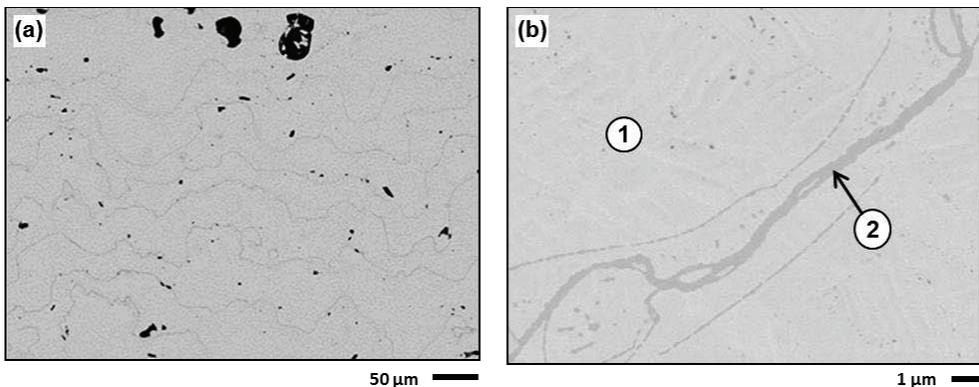
**Abbildung 4.31** zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der NiTi-Schichten. Sie wurden über die Parametersätze A und B (vgl. Tabelle 3.7) hergestellt, die sich im Wesentlichen durch Plasmaleistung und Vorbehandlung des Substrats unterscheiden (Parametersatz A: feines Strahlgut zum Aufrauen des Substrats (0,4-0,6 mm), 45 kW Plasmaleistung, Parametersatz B: gröberes Strahlgut zum Aufrauen des Substrats (0,7-1,0 mm), 50 kW Plasmaleistung).

Aufgrund der höheren Plasmaleistung wurde bei Parametersatz B eine geringere Porosität erzielt. Durch die Vorbehandlung des Substrats mit gröberem Strahlmittel konnte weiterhin die Schichthftung verbessert werden. Die Tendenz zu Abplatzungen der über Parametersatz A hergestellten Schichten an der Substratoberfläche wurde dadurch vollständig vermieden.



**Abbildung 4.31:** Mikrostruktur niederdruckplasmagespritzter NiTi Schichten. Parametersatz A: 45kW Plasmaleistung, Porosität ca. 1 % (a) Parametersatz B: 50 kW Plasmaleistung, Porosität ca. 0,5 % (b).

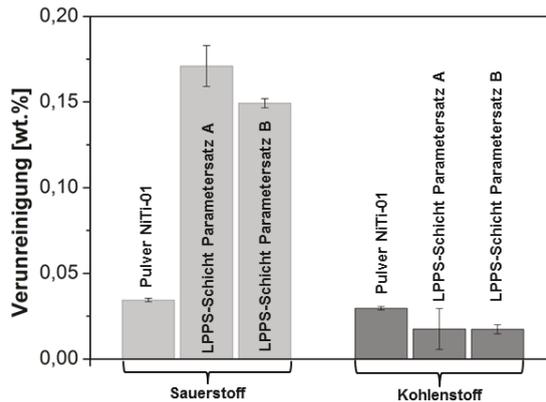
Bei höherer Vergrößerung zeigen REM-Aufnahmen im Sekundärelektronenkontrast dunkel erscheinende Schlieren, die sich durch den gesamten Querschliff ziehen (**Abbildung 4.32**).



**Abbildung 4.32:** Mikrostruktur niederdruckplasmagespritzter NiTi-Schichten. Die sauerstoffhaltige  $Ti_2Ni$ -Phase zieht sich als kontinuierliche dünne Schicht durch die NiTi-Matrix (a). EDX-Analyse: NiTi-Matrix mit einem Ni:Ti-Verhältnis von 1:1 (1), sauerstoffhaltiges  $Ti_2Ni$  (2) (b).

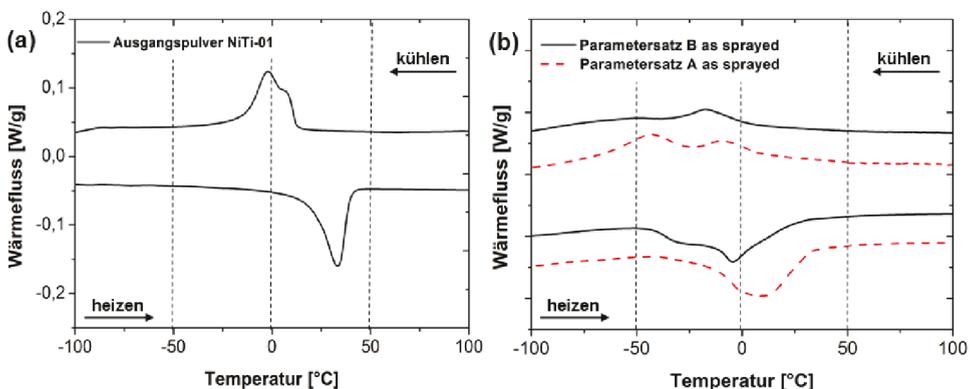
Eine Mikrostrukturanalyse mittel EDX, lieferte am Messpunkt 1 ein Ni:Ti-Verhältnis von 1:1, was im Rahmen der Messgenauigkeit der NiTi-Matrix zugeordnet werden kann. Die bereits erwähnten Schlieren (Messpunkt 2) wiesen ein Ni:Ti-Verhältnis von ungefähr 1:2 auf. Berücksichtigt man entsprechende Literatur [32, 116], kann diese Phase als sauerstoffhaltiges  $Ti_2Ni$ , oft beschrieben als  $Ti_4Ni_2O_x$  mit  $0 < X < 1$ , identifiziert werden. Sie ist bei NiTi auch aus der Schmelzmetallurgie und anderen P/M-Verfahren bekannt, tritt jedoch hier als kontinuierliche Schicht und nicht in Form von den sonst üblichen statistisch verteilten Ausscheidungen auf [39]. Eine dünne Schicht  $Ti_2Ni$  wird offensichtlich nach jedem Beschichtungszyklus auf der Oberfläche der abgeschiedenen Splats gebildet. Der Sauerstoffgehalt des Ausgangspulvers sowie die Reaktion der Schmelztröpfchen mit der Atmosphäre in der LPPS-Kammer werden als Hauptursachen für die Bildung der oxidhaltigen Phase angenommen.

Neben der Bildung der beschriebenen oxidischen Phasen verdeutlichen auch die in **Abbildung 4.33** dargestellten Verunreinigungsgehalte, dass es während der Prozessführung trotz des geringen vorliegenden Sauerstoffpartialdrucks in der Kammer zu einer erheblichen Sauerstoffaufnahme kommt. Wird Parametersatz B für die Herstellung der Schichten genutzt, ist der Sauerstoffverunreinigungsgehalt im Vergleich zu Parametersatz A geringfügig niedriger. Der Kohlenstoffgehalt nimmt hingegen, verglichen mit dem Ausgangspulver für beide Parametersätze, leicht ab.



**Abbildung 4.33:** Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungsgehalte des Ausgangspulvers NiTi-01 und der mit den verschiedenen Parametern gespritzten LPPS-NiTi-Schichten

Der Einfluss des während der Prozessführung aufgenommenen Sauerstoffs auf die Phasenumwandlungstemperaturen ist in **Abbildung 4.34** dargestellt. Die Phasenumwandlungstemperaturen sowohl des Ausgangspulvers als auch der Schichten im Zustand „as sprayed“ werden dort verglichen.



**Abbildung 4.34:** Phasenumwandlungstemperaturen des vorliegenden Ausgangspulvers NiTi-01 (a) und der LPPS-Schichten hergestellt mit Parametersatz A bzw. Parametersatz B (b).

Zwei Effekte sind offensichtlich. Zum einen sind die Transformationstemperaturen der Schichten, verglichen mit denen des Ausgangspulvers, zu niedrigeren Werten hin verschoben. Verantwortlich hierfür ist die bereits diskutierte Sauerstoffzunahme während des Spritzvor-

gangs. Die Ausbildung der Ti-reichen Phase  $Ti_4Ni_2O_x$ , die sich in Form der Schlieren durch die gespritzte Schicht zieht, verändert den Ni-Gehalt in der NiTi-Matrix zu höheren Werten hin und induziert somit eine Verschiebung der Phasenumwandlung in Richtung niedrigerer Temperaturen. Die verantwortlichen Verunreinigungsgehalte sind in **Tabelle 4.7** zusammengefasst.

**Tabelle 4.7:** Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungsgehalte von Ingot, Pulver und LPPS-Schichten hergestellt über die Parametersätze A und B

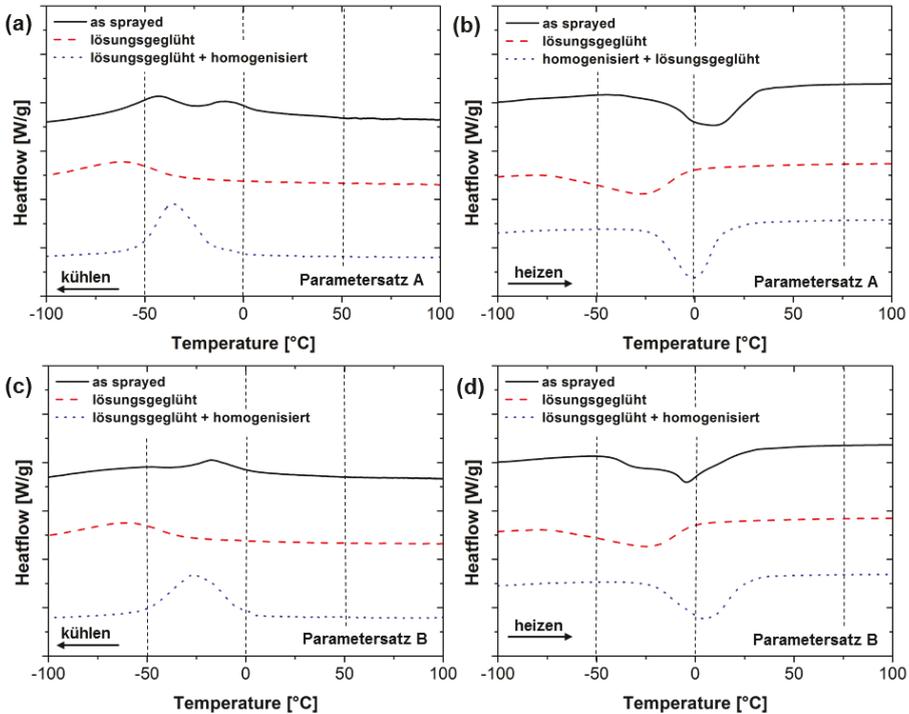
Verunreinigungen	Sauerstoff [wt.%]	Kohlenstoff [wt.%]
Ausgangsmaterial (Ingot)	0,0163±0,0015	0,0332±0,0017
Pulver	0,0344±0,0009	0,0296±0,0010
Schicht Parametersatz A	0,1710±0,0044	0,01754±0,0119
Schicht Parametersatz B	0,1493±0,0036	0,01737±0,0026

**Abbildung 4.34b** zeigt als zweiten Effekt eine Peakverbreiterung im Vergleich zum Ausgangspulver. Zwei Ursachen kommen für diese Beobachtung in Betracht. Zum einen fehlen beim Niederdruckplasmaspritzen die sonst bei pulvermetallurgischen Verfahren üblichen langen Haltezeiten während des Sintervorgangs. Zum zweiten kann auch die Ausscheidung der metastabilen  $Ni_4Ti_3$ -Phase während des Abkühlvorgangs [30] eine klar definierte Phasenumwandlung verhindern. Die in **Abbildung 4.34** deutlich zu erkennende zweistufige Umwandlung vom kubischen Austenit (B2) über die orthorombische R-Phase (B19) in die monokline  $B19'$ -Phase ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen der  $Ni_4Ti_3$ -Phase.

Um die Peakverbreiterung besser zu verstehen, wurden Wärmebehandlungen an vom Substrat abgetrennten Schichten durchgeführt. DSC-Messungen nach einer Lösungsglühung (850 °C, 2h, Abschrecken in Eiswasser) und nach einer Homogenisierungsbehandlung (1250 °C, 10 h + Lösungsglühen) sind in **Abbildung 4.35** dargestellt. Bei der Wärmebehandlung geht die  $Ni_4Ti_3$ -Phase in Lösung und senkt die Umwandlungstemperaturen ab, da das Ni:Ti-Verhältnis zu nickelreicheren Werten verschoben wird. Trotzdem sind die Peaks noch breit und nur schwach ausgeprägt, was auf den Verbleib von Inhomogenitäten im Gefüge hindeutet. Eine zusätzliche Hochtemperatur-Wärmebehandlung (1250 °C, 10h) vor der Lösungsglühung, resultierte in deutlich schmalere Peaks. Dieses Ergebnis ist ein Hinweis auf die Homogenisierung des Ni:Ti-Verhältnisses.

Nach der Wärmebehandlung wiesen die mit Parametersatz A produzierten Schichten geringfügig niedrigere Umwandlungstemperaturen als die über Parametersatz B hergestellten Schichten auf. Dieser Trend ist in guter Übereinstimmung mit dem Sauerstoffgehalt (**Abbildung 4.33**). Wie erwartet führt ein höherer Sauerstoffgehalt zu niedrigeren Umwandlungstemperaturen, da mehr  $Ti_4Ni_2O_x$  gebildet wird. Die Resultate des Homogenisierungsglühens (1250 °C, 10h) zeigten deutlich, dass sich die NiTi-Schichten im Zustand „as sprayed“ weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Homogenisierungsglühung lässt sich jedoch nicht auf reale Bauteile übertragen, da der Grundwerkstoff z.B. von Turbinenschaufeln oder Pumpenkomponenten in der Regel für derartige Temperaturen nicht ausgelegt ist. Das Risiko starken Kornwachstums im Substrat sowie die Bildung eutektischer

Schmelzen an der Grenzfläche zwischen Grundwerkstoff und NiTi-Schicht (z.B. Ti-Fe Eutektikum bei 1085 °C) lassen den Einsatz zusätzlicher Wärmebehandlungen fraglich erscheinen. Folglich wurden die Kavitationstests zur Beurteilung der Kavitationsresistenz im Zustand „as sprayed“ durchgeführt.

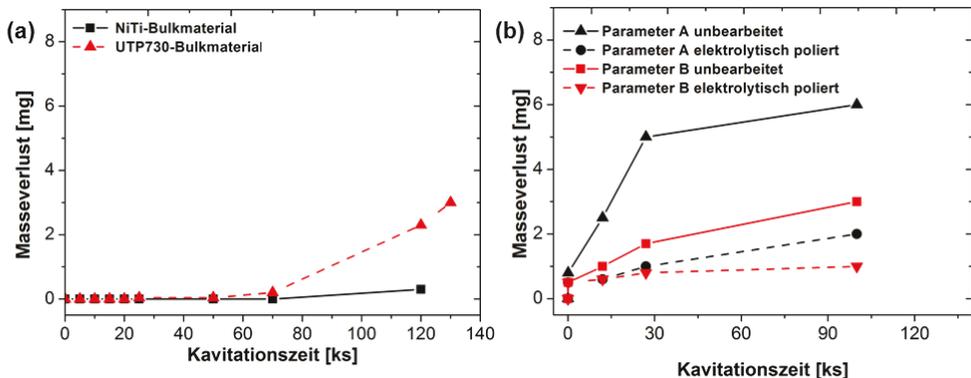


**Abbildung 4.35:** DSC-Messungen lösungsgeglühter (850 °C, 2h) und homogenisierungsgeglühter (1250 °C, 10 h + 850 °C, 2h) LPPS-Schichten. Martensitische Transformation, Parametersatz A (a), Austenitische Transformation, Parametersatz A (b), Martensitische Transformation, Parametersatz B (c), Austenitische Transformation, Parametersatz B (d).

### Ergebnisse der Kavitationstests

Aus **Abbildung 4.34** ergeben sich für die  $A_F$ -Temperatur der Schichten im Zustand „as sprayed“ Werte von 32 °C (Parametersatz A) und 22 °C (Parametersatz B). Die Kavitationstests wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Daraus lässt sich ableiten, dass die über den Parametersatz A hergestellten Schichten während der Kavitationsprüfung kein vollständig ausgeprägtes pseudoelastisches Verhalten erwarten lassen, da hierzu Prüftemperaturen oberhalb  $A_F$  benötigt werden. Ein Teil des Gefüges lag also mit großer Wahrscheinlichkeit in martensitischer Kristallstruktur vor und leistete so keinen Beitrag zur Energiedissipation über den Formgedächtniseffekt. Trotzdem lässt der hohe Restaustenitanteil weiterhin pseudoelastisches Verhalten und gute Kavitationsresistenz erwarten. Die über den Parametersatz B hergestellten Schichten lagen bei Raumtemperatur hingegen vollständig austenitisch vor und ermöglichten ein vollständig ausgeprägtes Formgedächtnisverhalten.

Die Kavitationstests wurden von Projektpartnern an der Ruhr-Universität Bochum im Rahmen einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Werkstoffprüfung durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt. **Abbildung 4.36a** zeigt das hohe Potential der Legierung NiTi für den Kavitationsschutz. Verglichen wird der Masseverlust mit dem des Referenzmaterials UTP 730, einem für verschleißbeständige Schichtsysteme bereits etablierten Werkstoff. Beide Materialien lagen als Bulk-System vor. Die bessere Kavitationsbeständigkeit von NiTi gegenüber UTP 730 wird insbesondere bei langen Prüfzeiten über 20 h deutlich.



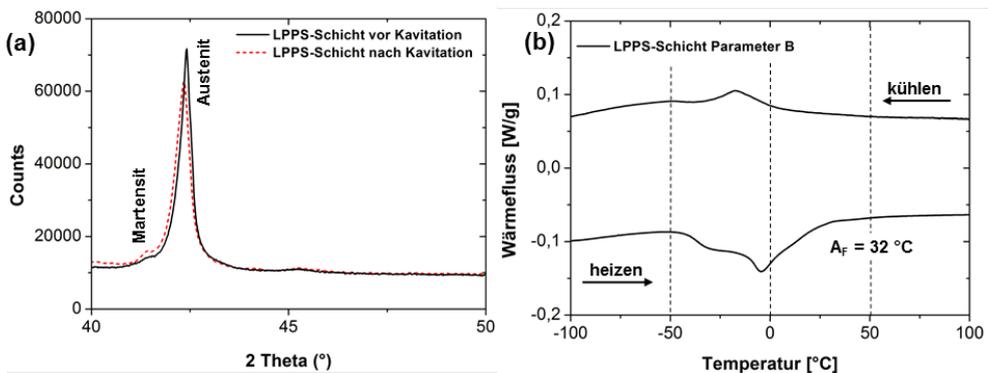
**Abbildung 4.36:** Kavitationsbeständigkeit von NiTi im Vergleich zu herkömmlichem Beschichtungsmaterial UPT 730 (beide Werkstoffe getestet als Bulk-Material) (a). Einfluss der Spritzparameter und Oberflächenbehandlung auf die Kavitationsbeständigkeit von NiTi-Schichtsystemen (b).<sup>1</sup>

**Abbildung 4.36b** zeigt die Kavitationsergebnisse plasmagespritzter NiTi-Schichten. Aufgrund der beim Spritzprozess unvermeidbar entstehenden Poren, deren Einfluss auf die Kavitationsschäden später näher betrachtet wird, war der Gewichtsverlust und damit auch die Kavitationsschädigung schwächer ausgeprägt als beim Bulk-Material. Als Parametersatz B für die Schichtherstellung verwendet wurde, zeigte sich eine bessere Kavitationsresistenz im Vergleich zu Parametersatz A. Zwei Gründe sind dafür verantwortlich.

Die höhere Plasmaleistung bei Parametersatz B resultiert in einer höheren Schichtdichte (vgl. Abbildung 4.31) und führt damit zu einer geringeren Porosität. Wie später diskutiert wird, findet der Kavitationsangriff bevorzugt an in der Oberfläche liegenden Spritzfehlern (Rauigkeiten, Poren) statt. Eine glatte Oberfläche ist für eine gute Kavitationsbeständigkeit also von großer Bedeutung (**Abbildung 4.36b**). Unebenheiten dienen als Angriffspunkte für die implodierenden Kavitationsbläschen. Ist die Oberfläche erst einmal zerstört, erfolgt hier der Materialabtrag sehr rasch. Weiterhin spielt die stärkere Ausprägung der Pseudoelastizität bei der mit Parametersatz B hergestellten Schichten eine wichtige Rolle für die Kavitationsbeständigkeit.

<sup>1</sup> Kavitationsmessung: N. Rauhut, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Werkstoffprüfung

Als hauptsächlicher Mechanismus für die gute Kavitationsresistenz der Legierung NiTi wird das hervorragende Dämpfungsvermögen aufgrund der spannungsinduzierten martensitischen Phasenumwandlung des Materials und der damit verbundenen Energiedissipation diskutiert [117]. Bei der Kavitationsbelastung führen die implodierenden Blasen zu Druckspitzen auf der Oberfläche. Der NiTi-Werkstoff begegnet dieser Belastung mit einer reversiblen Umwandlung von der austenitischen in die martensitische Kristallstruktur mit anschließender vollständiger Rückumwandlung in den Austenit. Eine vielfache Wiederholung der Phasenumwandlung, wie sie bei andauernder Kavitationsbeanspruchung auftritt, führt zur Bildung von Versetzungen. Dadurch wird ein zunehmender Anteil der martensitischen Phase stabilisiert und geht nicht mehr in den Austenit über. Es wurde versucht, diesen Restmartensit über Röntgenbeugungsverfahren nachzuweisen. **Abbildung 4.37** zeigt einen repräsentativen Ausschnitt aus dem Röntgenbeugungsdiagramm vor und nach Kavitationsprüfung einer über den Parametersatz A hergestellten Schicht. Die Kavitationsdauer betrug 150 ks.

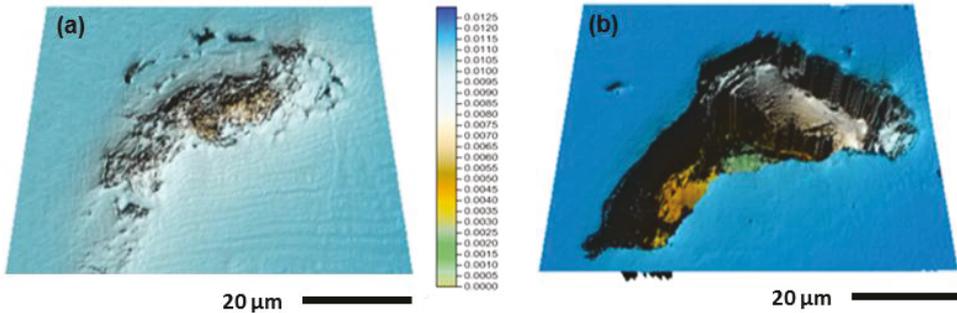


**Abbildung 4.37:** Ausschnitt eines Beugungsdiagramms einer kavitierten und einer nicht kavitierten NiTi-Schicht, hergestellt über den Parametersatz B. Die Peaks deuten auf eine Martensit-Stabilisierung durch den Kavitationsangriff hin (a). DSC-Kurve der Schicht (b)

Bei der nicht kavitierten Probe ist die austenitische Phase stark ausgeprägt, aber auch Martensit ist nachweisbar. Der Grund dafür ist ersichtlich, wenn die entsprechende DSC-Kurve berücksichtigt wird (**Abbildung 4.37b**). Aufgrund der  $A_F$ -Temperatur von  $32\text{ °C}$  ist erst oberhalb dieser Temperatur eine vollständige Umwandlung in den Austenit zu erwarten. Bei Raumtemperatur liegt somit noch ein kleiner Teil der Schicht in martensitischer Form vor. Nach der Kavitationsbelastung zeigt die Probe einen geringfügig stärker ausgeprägten Martensit-Peak sowie einen entsprechend verkleinerten Austenit-Peak. Das Ergebnis deutet auf eine partielle Stabilisierung des Martensits hin. Trotzdem lässt der hohe Restaustenitanteil weiterhin pseudoelastisches Verhalten und einen guten Verschleißschutz erwarten.

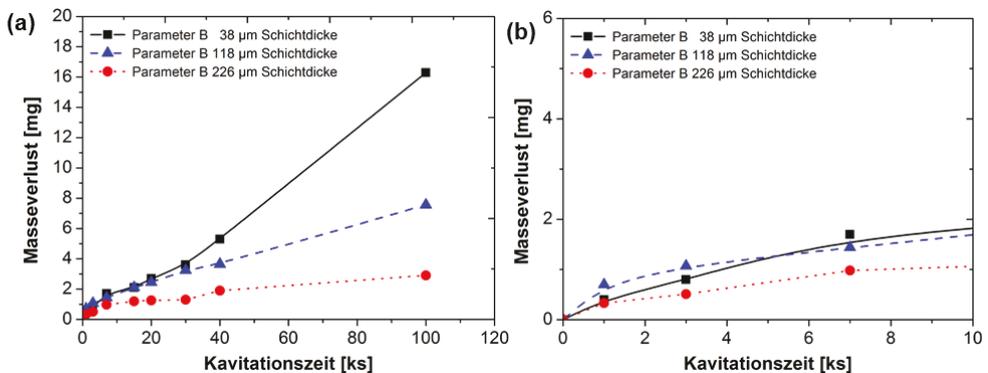
Wie bereits erwähnt, sind die spezifischen Eigenschaften der Probenoberfläche wie Rauigkeit und offene Porosität für die Kavitationsresistenz von großer Bedeutung. Auch bei polierten Proben lagen an der Oberfläche durch den Plasmaspritzprozess bedingte Fehlstellen vor. Um den Einfluss solcher Fehler zu erfassen, wurden mit Härteeindrücken markierte Oberflächenfehler jeweils vor und nach Kavitationsbeaufschlagung am konfokalen Lasermikroskop unter-

sucht. **Abbildung 4.38** zeigt die Wirkung des Kavitationsangriffs auf eine Fehlstelle in der polierten Schichtoberfläche.



**Abbildung 4.38:** Oberflächenfehler einer mechanisch polierten NiTi-Schicht vor Kavitationsbeaufschlagung (maximale Porentiefe: 11 µm) (a) und nach 2,7 stündiger Kavitation (maximale Porentiefe 26 µm) (b). Die Schicht wurde mit Parametersatz A hergestellt, die Schichtdicke betrug 800 µm.

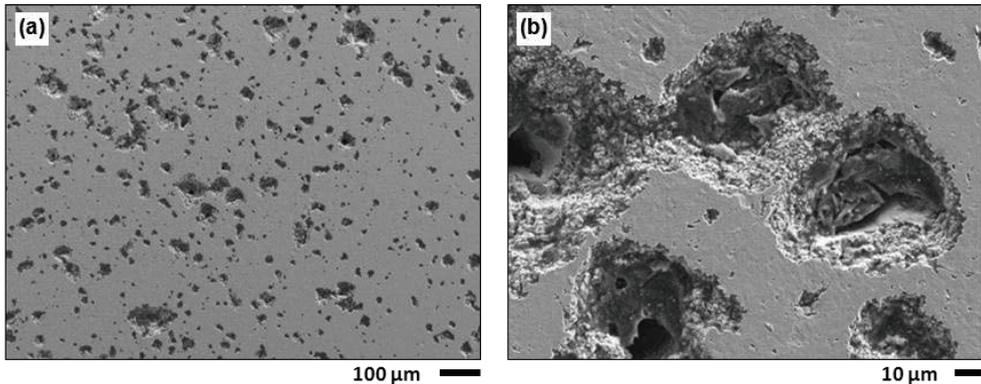
Es ist deutlich erkennbar, dass der Kavitationsangriff bevorzugt an dem schon vorhandenen Defekt angreift. Die räumliche Ausdehnung nimmt sowohl lateral als auch in die Tiefe hin zu, während nur vereinzelt kavitationsbedingte Schäden in den Bereichen mit polierter Oberfläche zu finden sind. Erwähnenswert ist auch, dass die NiTi-Schicht nach einer Kavitationszeit von 2,7h (10 ks) noch nicht durchbrochen ist (Schichtdicke 800 µm, maximale Porentiefe am Beispiel der abgebildeten Pore 26 µm). Solange der Kavitationsangriff in der NiTi-Schicht erfolgt und das Substrat unbeschädigt ist, bleibt der Masseverlust erwartungsgemäß unabhängig von der Gesamtdicke der NiTi-Schicht relativ gering (**Abbildung 4.39b**). Erst nach Durchbrechen der NiTi-Schicht und dem Übergriff der Kavitation auf den Substratwerkstoff ist eine verstärkte Schädigung und ein rasches Bauteilversagen zu erwarten.



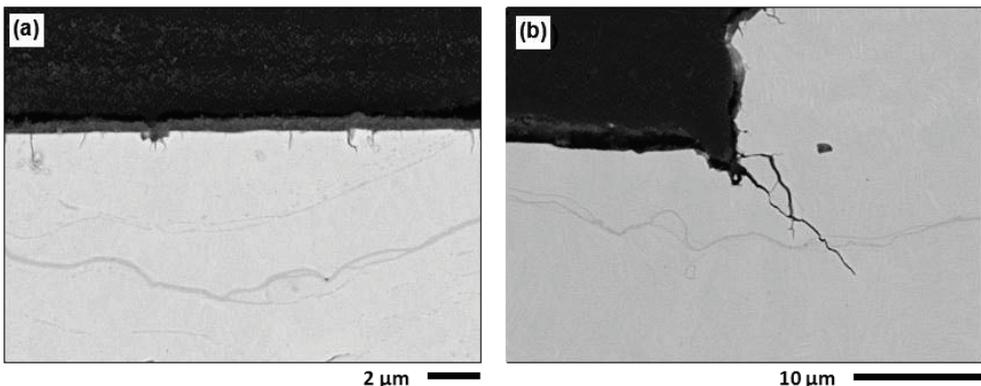
**Abbildung 4.39:** Kavitationsresistenz von NiTi-Schichten verschiedener Dicke bei Kavitationszeiten bis 100 ks (a) und Ausschnitt des Diagramms bei Kavitationszeiten bis 10 ks (b). In der Anfangsphase besteht ein von der Schichtdicke nahezu unabhängiger Masseverlust.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Kavitationsmessung: N. Rauhut, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Werkstoffprüfung

**Abbildung 4.40** zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer für 2,7 h kavitierten Schicht. Die Ausbrüche in der Oberfläche sind klar erkennbar. Dazwischen liegen weitgehend intakte Bereiche. Im Querschliff (**Abbildung 4.41**) kann erkannt werden, dass es durch andauernde Kavitationsbeanspruchung zu einer Rissbildung kommt. Die Risse gehen bevorzugt vom Grund der Materialausbrüche aus.



**Abbildung 4.40:** REM-Aufnahmen einer für 2,7 h kavitierten NiTi-Schicht hergestellt über den Parametersatz A. Starke Kavitationsschäden wechseln sich mit weitgehend intaktem Material ab.



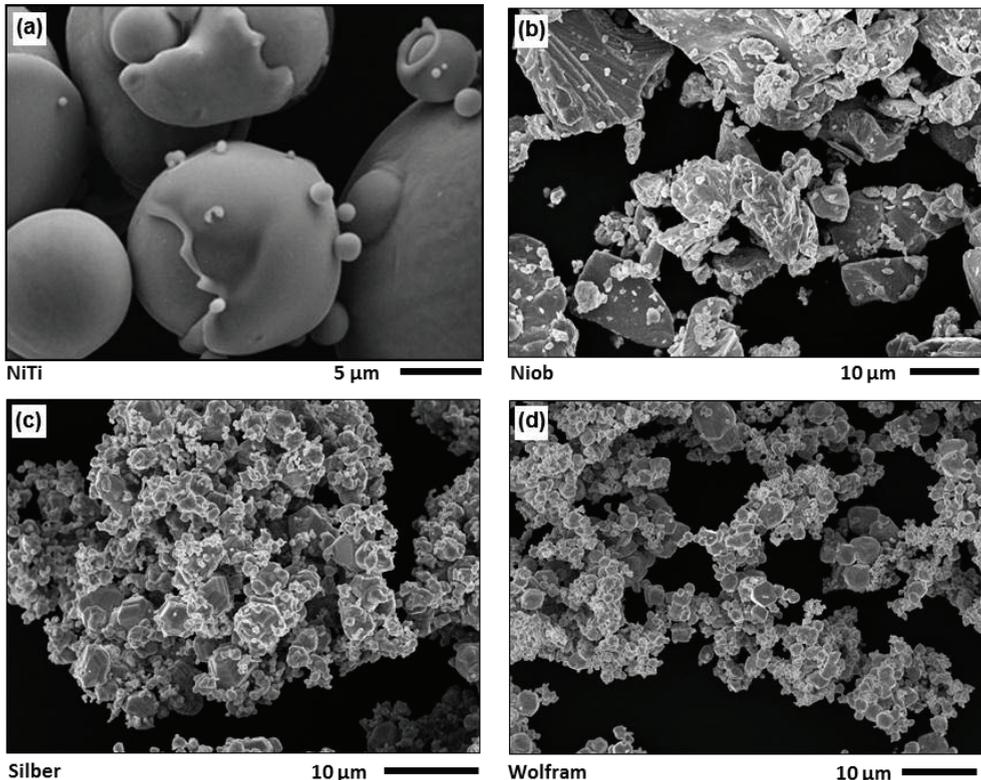
**Abbildung 4.41:** REM-Aufnahmen einer für 2,7 h kavitierten NiTi-Schicht, hergestellt über den Parametersatz A. Im Querschliff zeigen sich Risse, die bevorzugt an schon vorhandenen Materialausbrüchen ansetzen.

Fraglich in Bezug auf die Rissbildung ist jedoch, in wie weit die im Testverfahren durch Ultraschall erzeugte Kavitation der am realen Bauteil auftretenden Kavitationsbeanspruchung entspricht. Das durch die Sonotrode erzeugte akustische Feld bildet eine stehende Welle aus, in der abwechselnd Phasen hohen und niedrigen Drucks entstehen. Die dadurch bedingte Kavitation findet auch in feinsten Rissen statt, sofern diese mit Flüssigkeit gefüllt sind [118]. Im realen Anwendungsfall basiert der Schadensmechanismus jedoch auf unterschiedlichen Geschwindigkeitsprofilen des an der Bauteiloberfläche entlangströmenden Fluids. Die damit verbundenen Druckdifferenzen erzeugen bei Unterschreiten des Dampfdruckes die Kavita-

tionsblasen. Gelangen diese in Bereiche höheren hydrostatischen Drucks, kommt es zum schlagartigen Zerfall und damit zur Materialbelastung. Da in entstehenden feinen Rissen die Geschwindigkeit des Fluids vermutlich als sehr gering angenommen werden kann, ist eine Kavitationsbeanspruchung im Riss und damit ein weiterer Rissfortschritt eher unwahrscheinlich.

#### 4.4 Herstellung und Charakterisierung ternärer NiTi-X-Legierungen

Für die Herstellung der ternären NiTi-X-Systeme ( $X = \text{Nb}, \text{Ag}, \text{W}$ ) wurden die in **Abbildung 4.42** gezeigten Pulver verwendet. Das genutzte NiTi-Pulver ist mit einer gemessenen Partikelgröße von  $d_{90} = 36 \mu\text{m}$  größer als die zulegierten Elemente (Nb:  $d_{90} = 20 \mu\text{m}$ , Ag:  $d_{90} = 22 \mu\text{m}$ , W:  $d_{90} = 12 \mu\text{m}$ ). Insbesondere das W- und Ag-Pulver neigte zur Bildung von Agglomeraten, die auch beim Mischprozess mit dem vorlegierten NiTi-Pulver unter Zugabe von Zirkonoxid-Kugeln und Ethanol nicht vollständig aufgebrochen werden konnten. Nach dem heißisostatischen Pressen waren daher, wie später gezeigt, Clusterbildungen der Wolframpartikel in der Mikrostruktur der NiTi-W-Legierung zu finden. Die Silberagglomerate hingegen schmolzen beim Sinterprozess vollständig auf und bildeten einzelne Inseln in der Matrix.



**Abbildung 4.42:** REM-Aufnahmen der Ausgangspulver, die für die Herstellung ternärer NiTi-X Systeme verwendet wurden. Vorlegiertes Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub>-Pulver (NiTi-02) (a), Niob-Pulver (Nb-01) (b), Silber-Pulver (Ag-01) (c) und Wolfram-Pulver (W-01) (d).

### Verunreinigungsgehalte und Dichte nach dem heißisostatischen Pressen

In **Tabelle 4.8** sind die Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen der für die ternären NiTi-Legierungen verwendeten Pulver und der daraus über heißisostatisches Pressen hergestellten Legierungssysteme zusammengefasst.

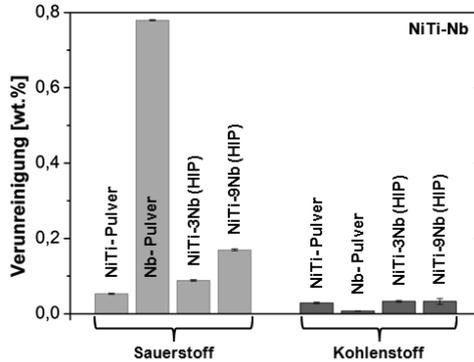
**Tabelle 4.8:** Verunreinigungsgehalte der für die ternären NiTi-Legierungen verwendeten Ausgangspulver und der daraus hergestellten Legierungssysteme

Probe	Sauerstoff [wt. %]	Kohlenstoff [wt. %]
NiTi-02 (Pulver)	0,0532 ± 0,0017	0,0291 ± 0,0020
Nb-01(Pulver)	0,7793 ± 0,0016	0,0072 ± 0,0007
Ag-01(Pulver)	0,0288 ± 0,0045	0,0029 ± 0,0021
W-01 (Pulver)	0,0778 ± 0,0028	< 0,0010
NiTi-02 (HIP)	0,0485 ± 0,0011	0,0328 ± 0,0032
NiTi-3Nb (HIP)	0,0882 ± 0,0022	0,0333 ± 0,0023
NiTi-9Nb (HIP)	0,1692 ± 0,0025	0,03293 ± 0,0077
NiTi-3Ag (HIP)	0,0518 ± 0,0018	0,0347 ± 0,0018
NiTi-9Ag (HIP)	0,0504 ± 0,0015	0,0368 ± 0,0030
NiTi-3W (HIP)	0,0595 ± 0,0020	0,0334 ± 0,0042
NiTi-9W (HIP)	0,0747 ± 0,0031	0,0264 ± 0,0036

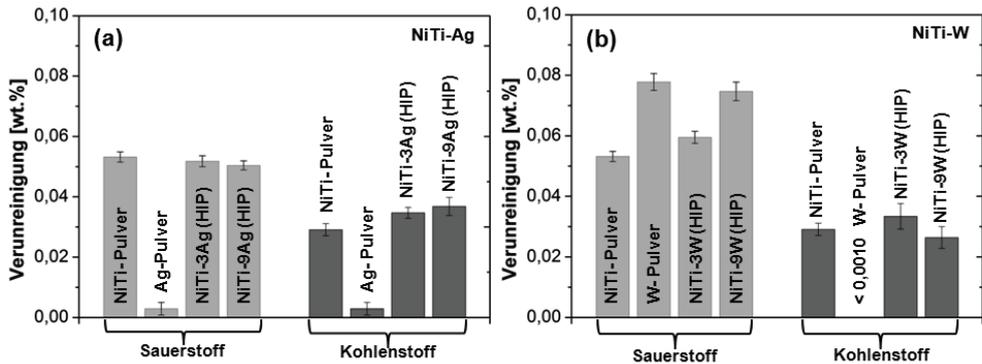
Während es beim Metallpulverspritzguss und beim Niederdruckplasmaspritzen im Verlauf der Prozessführung zu einer Zunahme der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte kommt, werden die Verunreinigungsgehalte beim HIP-Prozess hauptsächlich durch die Ausgangspulver bestimmt. Die gasdichte Verkapselung der Pulver unter Vakuum verhindert eine weitere Kontamination zuverlässig [16, 17, 39]. Auch heißisostatisches Pressen führt aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff und Kohlenstoff in der NiTi-Matrix durch die schon zuvor eingebrachten Verunreinigungen zur Ausbildung der sauerstoffhaltigen Ti<sub>2</sub>Ni-Phase und zur Bildung von TiC [16, 32]. Im Vergleich zu den Ausgangspulvern wurde eine Vergrößerung beider Phasen nachgewiesen. Die Ausscheidungen befinden sich, wie auch beim Metallpulverspritzguss, bevorzugt an den Oberflächen ehemaliger Partikeloberflächen. Dies ist ein Umstand, der die mechanischen Eigenschaften und das Bruchverhalten negativ beeinflusst [100]. Weiterhin werden die Phasenumwandlungstemperaturen, wie zuvor beschrieben, erniedrigt.

Werden vorlegierte binäre NiTi-Legierungen mit weiteren Elementen gemischt, die keine oder nur eine geringfügige Löslichkeit in der NiTi-Matrix haben, können diese Pulver als zu-

sätzliche Quelle für Sauerstoff und Kohlenstoff dienen. Liegt eine hohe Löslichkeit für O- und C vor, kann es durch einen Gettereffekt jedoch auch zu einem Reinigen der NiTi-Matrix kommen. In dieser Arbeit wurde ein klarer Zusammenhang zwischen dem Gehalt des zulegierten Elements und dem resultierenden Verunreinigungsgehalt in den heißisostatisch gepressten Proben gefunden (**Abbildung 4.43** und **Abbildung 4.44**).



**Abbildung 4.43:** Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungsgehalte der für das Legierungssystem NiTi-Nb genutzten Ausgangspulver und Verunreinigungen in den daraus hergestellten HIP-Proben



**Abbildung 4.44:** Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungsgehalte der für das Legierungssystem NiTi-Ag genutzten Ausgangspulver und Verunreinigungen in den daraus hergestellten HIP-Proben (a) sowie die entsprechenden Werte für das Legierungssystem NiTi-W (b).

Insbesondere der hohe Verunreinigungsgehalt des Nb-Pulvers führt zu einem signifikanten Anstieg des Sauerstoffgehalts in den heißisostatisch gepressten NiTi-Nb-Legierungen, der erwartungsgemäß mit dem Nb-Gehalt zunimmt. Bei dem System NiTi-W ist der Eintrag an Sauerstoff geringer ausgeprägt. Das Ag-Pulver trägt kaum zu erhöhten Verunreinigungsgehalten in den heißisostatisch gepressten Proben bei, da es in sehr reiner Form vorliegt. Eine Diskussion, wie die zusätzlichen Verunreinigungen die Verteilung der sauerstoffhaltigen Ti<sub>2</sub>Ni-Phase und der TiC-Phase in der NiTi-Matrix beeinflussen könnten, folgt an späterer Stelle.

Die Dichten der über den heißisostatischen Pressvorgang hergestellten NiTi- und NiTi-X-Legierungen wurde über die Archimedes-Methode bestimmt. Die Messergebnisse sind in

**Tabelle 4.9** zusammengefasst und werden dort mit der theoretischen Dichte von Bulkmaterial verglichen. Klare Abweichungen wurden nur für die NiTi-3Nb und NiTi-9Nb-Legierungen festgestellt. Für dieses System war eine exakte Berechnung der theoretischen Werte aufgrund der auftretenden Interdiffusion von Niob in die NiTi-Matrix und von Titan in die Nb-Phase nicht möglich. Diese Diffusionsprozesse sind bei der hauptsächlich auf Festkörperdiffusion basierenden Pulvermetallurgie im Vergleich zur Schmelzmetallurgie stärker ausgeprägt. Die Untersuchung der Mikrostruktur aller Legierungen bestätigte, dass über den HIP-Prozess eine nahezu vollständige Verdichtung erreicht wurde.

**Tabelle 4.9:** Dichten der NiTi- und NiTi-X-Legierungen (X = Nb, Ag, W) nach dem heißisostatischen Pressvorgang gemessen mit der Archimedes-Methode (n = 3 für jede Probe). Die theoretischen Dichten wurden nach der Mischungsregel berechnet.

Werkstoff	gemessene Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	theoretische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Ni50,8Ti49,2	6,427 ± 0,012	6,45
NiTi-3Nb	6,525 ± 0,011	6,56*
NiTi-9Nb	6,689 ± 0,002	6,76*
NiTi-3Ag	6,604 ± 0,008	6,60
NiTi-9Ag	6,874 ± 0,003	6,89
NiTi-3W	6,922 ± 0,004	6,89
NiTi-9W	7,752 ± 0,006	7,76

\*Berechnung nach der Mischungsregel ohne Berücksichtigung möglicher Sekundärphasen durch Reaktionen an der Grenzfläche NiTi-Nb.

#### 4.4.1 NiTi-X-Systeme für die Herstellung von Klemmrings

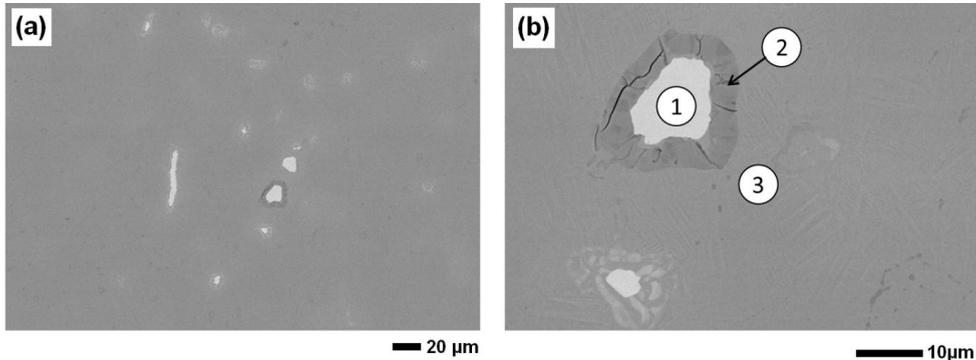
Die ternären NiTi-X-Systeme wurden hinsichtlich ihrer Eignung für Klemmhülsenanwendungen untersucht. In diesem Kontext spielen die Phasenumwandlungstemperaturen eine entscheidende Rolle. Insbesondere wird eine weite Temperaturhysterese gefordert, die durch die Zugabe der Elementpulver erreicht werden sollte. Die Grundlagen des Wirkmechanismus wurden bereits in Kapitel 2.3 diskutiert. Auch die mechanischen Eigenschaften der Legierungen müssen den Einsatzanforderungen gerecht werden. Sie wurden anhand von Zugversuchen charakterisiert. Schließlich erfolgte anhand von Klemmring-Prototypen ein Nachweis der Formgedächtnisfunktion.

#### Diskussion der Mikrostrukturen

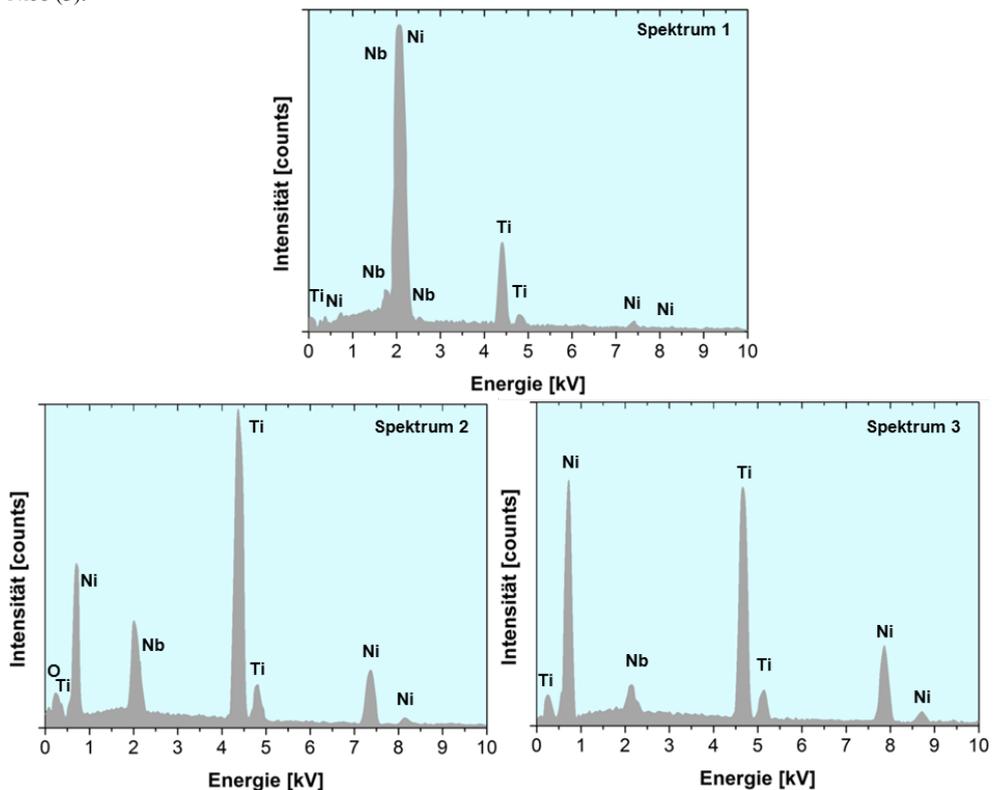
##### *Das System NiTi-Nb*

**Abbildung 4.45** zeigt die Mikrostruktur einer NiTi-3Nb-Legierung. Die Bildung einer eutektischen Schmelze, die sich bei 1170 °C bildet [63, 119], wurde durch die gewählte HIP-

Temperatur von 1065 °C vermieden. Dementsprechend wird davon ausgegangen, dass der Hauptmechanismus der Verdichtung auf Festkörperdiffusion in Kombination mit plastischem Fließen beruht. Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wurde durchgeführt um die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen zu analysieren. Die Ergebnisse werden in **Abbildung 4.46** präsentiert.



**Abbildung 4.45:** Mikrostruktur der NiTi-3Nb-Legierung nach dem HIP-Prozess (1065 °C, 100 MPa, 3h). Übersichtsaufnahme (a) und höher vergrößerte Aufnahme (b). EDX Analyse: Nb-Phase mit gelöstem Ti (1), vermutlich  $Ti_4(Ni,Nb)_2Ox$  (Rissbildung deutet auf hohe Sprödigkeit dieser Phase hin) (2), NiTi-Matrix mit gelöstem Niob (3).



**Abbildung 4.46:** EDX-Peaks einer NiTi-3Nb-Legierung. Die Spektren sind den markierten Phasen in Abbildung 4.45 zugeordnet.

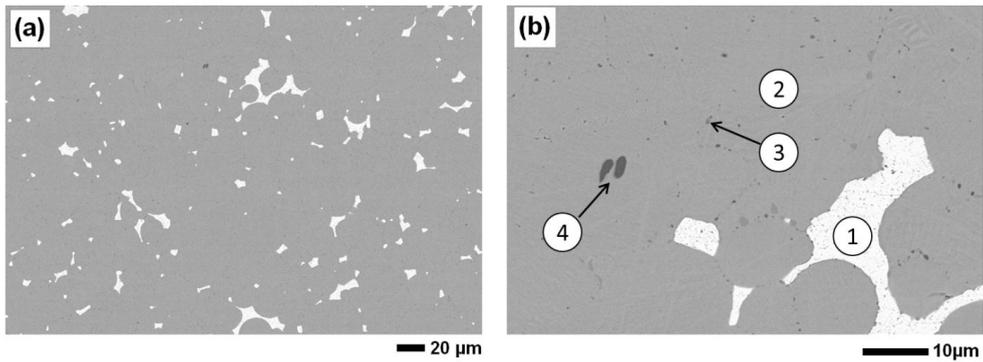
Wie aus der Literatur für schmelzmetallurgisch hergestelltes NiTi-Nb bekannt [38, 120, 121], ist die Legierung durch eine duktile Nb-Phase charakterisiert, die einen signifikanten Gehalt von Titan löst **(1)**. Eine weitere Phase, die Ti, Ni, Nb und O enthält, umgibt die Nb-Einschlüsse **(2)**. Es handelt sich vermutlich um  $Ti_4(Ni,Nb)_2O_x$ . Risse deuten auf eine hohe Sprödigkeit hin, und es wird daher ein negativer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften erwartet [82, 122]. Die NiTi-Matrix enthält im Gegenzug einen signifikanten Anteil an gelöstem Niob **(3)**, es finden also Diffusionsprozesse sowohl von der Matrix in die Nb-Phase, als auch in umgekehrter Richtung statt.

Die Bildung der niobhaltigen NiTi-Matrix und der titanhaltigen Nb-Phase wird in der Literatur auch für schmelzmetallurgisch hergestelltes NiTi-Nb beschrieben [38]. In gleicher Weise treten die Ausscheidungen auf, wenn die Legierung pulvermetallurgisch mit partieller Flüssigphasenbildung erzeugt wird [63]. Abhängig von der jeweiligen Legierungszusammensetzung werden neben der  $(Ti,Nb)_4Ni_2O_x$ -Phase die Ausscheidungen  $(Ti_3Ni,Nb)_2$  und  $(Ni,Nb)_3Ti$  in der Literatur erwähnt [123].

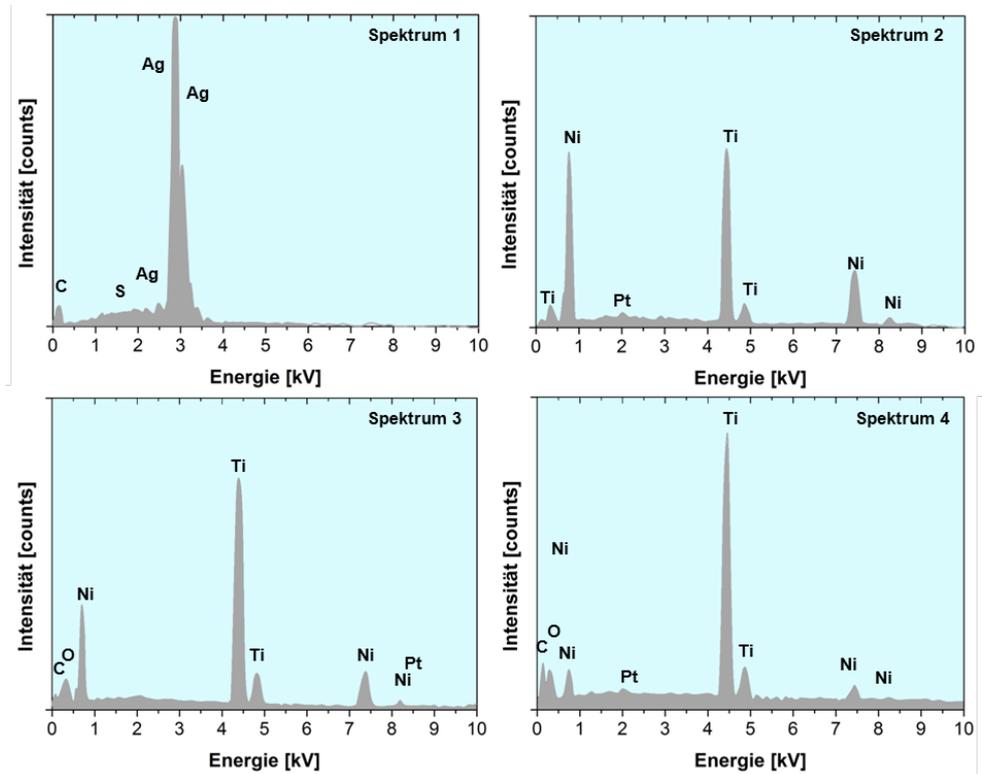
Weiterhin ist in der NiTi-Matrix eine fein verteilte graue Phase erkennbar, bei der es sich um die sauerstoffhaltige  $Ti_2Ni$ -Phase handelt. Sie ist von binärem NiTi gut bekannt. Der Anteil der beschriebenen Oxide in der NiTi-Matrix ist geringer als nach der chemischen Analyse der O-Gehalte zu erwarten war (vgl. Tabelle 4.8). Daher lässt sich schlussfolgern, dass die meisten über das Niob-Pulver eingebrachten Verunreinigungen auch nach dem heißisostatischen Pressen in dieser Phase gelöst sind oder von der spröden Oxidkruste aufgenommen wurden.

#### *Das System NiTi-Ag*

**Abbildung 4.47** zeigt die Mikrostruktur der NiTi-3Ag-Legierung. Wie aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Silber (961 °C) zu erwarten, schmelzen die Silberpartikel während des HIP-Zyklus auf und füllen die Zwischenräume zwischen den sphärischen NiTi-Partikeln vollständig aus. Reines Silber **(1)**, das von der NiTi-Matrix umgeben ist **(2)**, wurde in der Mikrostruktur nachgewiesen. Weiterhin kam es zur Bildung von TiC (sichtbar als schwarze Punkte) **(3)** und zur Bildung der sauerstoffhaltigen  $Ti_2Ni$ -Phase **(4)** (sichtbar als dunkelgraue Punkte). Beide Phasen sind von binärem NiTi bekannt [16, 17, 32, 100, 124]. Aufgrund des niedrigen Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalts des zulegierten Silbers (vgl. Tabelle 4.8) bleiben die C- und O-Verunreinigungen nahezu konstant, wenn die Systeme NiTi-3Ag und NiTi-9Ag mit dem NiTi-Referenzwerkstoff verglichen werden.



**Abbildung 4.47:** Mikrostruktur der NiTi-3Ag-Legierung nach dem HIP-Prozess (1065 °C, 100 MPa, 3h). Übersichtsaufnahme (a) und höher vergrößerte Aufnahme (b). EDX Analyse: reine Silberphase (1), NiTi-Matrix (2), sauerstoffhaltige Ti<sub>2</sub>Ni-Phase sichtbar in Form von kleinen hellgrauen Punkten (3) und TiC sichtbar als kleine schwarze Punkte (4).

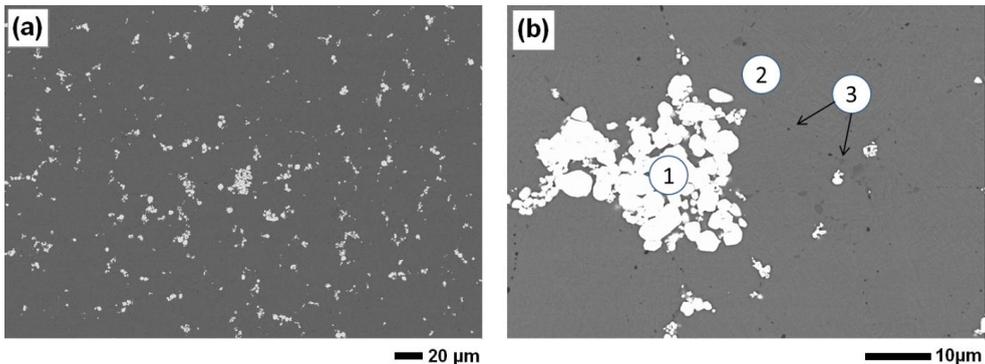


**Abbildung 4.48:** EDX-Peaks einer NiTi-3Ag-Legierung. Die Spektren sind den markierten Phasen in Abbildung 4.47 zugeordnet.

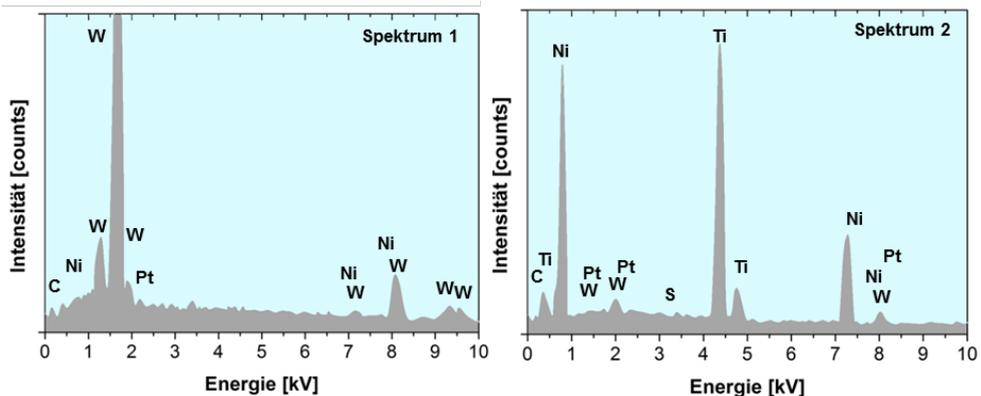
### Das System NiTi-W

Im Gegensatz zu NiTi-Nb und NiTi-Ag liegen die W-Partikel nach dem HIP-Prozess in nahezu unveränderter Form vor (**Abbildung 4.49**). Berücksichtigt man den hohen Schmelzpunkt ( $T_m = 3422 \text{ °C}$ ) und die Sprödigkeit des Elements, so war dies nicht unerwartet. Trotzdem

wurden alle W-Partikel durch plastisches Fließen des NiTi während des HIP-Prozesses vollständig von der NiTi-Matrix umgeben. Eine Analyse der Phasenzusammensetzung zeigt eine leichte Tendenz der Diffusion von Nickel in die W-Partikel (1). Das Resultat kann jedoch auch durch das Vorhandensein der NiTi-Phase in den Zwischenräumen der Wolfram-Cluster hervorgerufen werden. In der NiTi-Matrix ist hingegen kein Hinweis auf eindiffundiertes Wolfram zu finden (2). Wie auch bei NiTi-Ag bilden sich die sauerstoffhaltige  $Ti_2Ni$ -Phase sowie TiC (3).



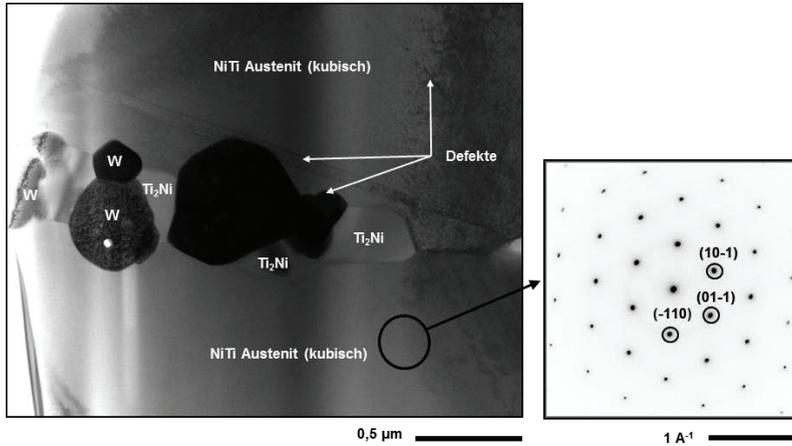
**Abbildung 4.49:** Mikrostruktur der NiTi-3W-Legierung nach dem HIP Prozess (1065 °C, 100 MPa, 3h). Übersichtsaufnahme (a) und höher vergrößerte Aufnahme (b). EDX Analyse: W-Phase (1), NiTi-Matrix (2), sauerstoffhaltige  $Ti_2Ni$  und TiC-Phase, sichtbar als graue und schwarze Punkte.



**Abbildung 4.50:** EDX-Peaks einer NiTi-3W-Legierung. Die Spektren sind den markierten Phasen in Abbildung 4.49 zugeordnet.

O- und C-Gehalt der NiTi-3W und NiTi-9W-Legierungen sind signifikant erhöht (vgl. Tabelle 4.8), ein Umstand der auf den hohen Verunreinigungsgehalt des zulegierten Pulvers zurückzuführen ist. Da Wolfram nahezu keine Löslichkeit für Sauerstoff aufweist [8], kann angenommen werden, dass die Zugabe des Elements zu einem erhöhten Anteil an sauerstoffhaltiger  $Ti_2Ni$ -Phase in der Matrix führt. Die Bildung dieser Phase sollte demnach verstärkt in der Nachbarschaft der W-Cluster zu finden sein. Wie TEM-Aufnahmen belegen, tritt dort

tatsächlich eine Anhäufung von  $Ti_2Ni$  auf (**Abbildung 4.51**). Eine zusätzlich mögliche Bildung von W-Oxiden ist hingegen nicht nachweisbar.



**Abbildung 4.51:** TEM-Aufnahme der NiTi-3W-Legierung. Zwischen den W-Clustern ist verstärkt die sauerstoffhaltige  $Ti_2Ni$ -Phase nachweisbar.

Im Gegensatz zu Sauerstoff kann Kohlenstoff in Wolfram in größeren Mengen (bis 1 at.%) gelöst werden [8]. Obwohl die Löslichkeit solcher Mengen Temperaturen oberhalb von 1000 °C erfordert, kann davon ausgegangen werden, dass der geringe Kohlenstoffgehalt des W-Pulvers ( $< 0,001$  at.%) nach dem HIP-Prozess auch noch dort gebunden ist. Das Ausbleiben von  $TiC$  in der mittels TEM untersuchten Mikrostruktur lässt sogar vermuten, dass der in der Matrix in Wolframnähe vorhandene Kohlenstoff ebenfalls in die Wolfram-Partikel eindiffundiert.

### Einfluss der zulegierten Elemente auf die Phasenumwandlungstemperaturen

**Tabelle 4.10** gibt einen Überblick über die Phasenumwandlungstemperaturen aller untersuchten NiTi-X-Systeme. Im Falle der NiTi-Nb-Legierungen wurden neben den HIP-Proben auch warmgepresste Proben (Bindersystem BS-01) hergestellt und gesintert. Die Phasenumwandlungstemperaturen sind ebenfalls in der Tabelle zu finden.

**Tabelle 4.10:** Zusammenfassung der Phasenumwandlungstemperaturen und Hysteresen zwischen martensitischer und austenitischer Phasentransformationen der ternären NiTi-X-Legierungen (X = Nb, Ag, W) im Vergleich zu binärem vorlegierten Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub>.

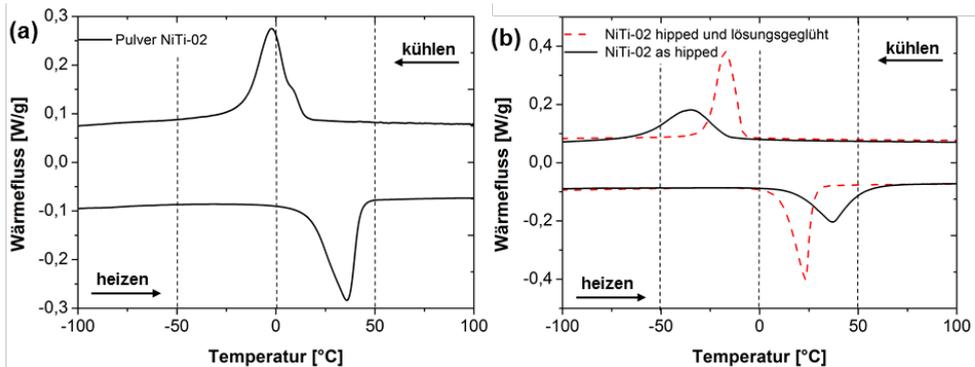
Heißisostatisch gepresste Proben							
Legierung	M <sub>S</sub>	M <sub>P</sub>	M <sub>F</sub>	A <sub>S</sub>	A <sub>P</sub>	A <sub>F</sub>	Hysterese A <sub>P</sub> – M <sub>P</sub> [°C]
NiTi-02	– 8	– 17	– 26	+ 11	+ 23	+ 28	40
NiTi-3Nb	+ 30	– 3	– 51	+ 34	+ 84	+ 105	87*
NiTi-9Nb	+ 16	–7	– 30	+ 9	+ 49	+ 82	56*
NiTi-3Ag	– 19	– 53	– 70	– 27	– 14	+ 6	39
NiTi-9Ag	– 34	– 57	– 75	– 32	– 22	– 8	35
NiTi-3W	– 22	– 31	– 42	– 7	+ 2	+ 7	33
NiTi-9W	– 44	– 56	– 85	– 48	– 22	– 16	34
warmgepresste flssigphasengesinterte Proben (1185°C 10h) und NiTi-Referenz							
NiTi-02	12	-19	-42	13	38	58	57
NiTi-3Nb	27	-4	-33	32	54	65	58
NiTi-5Nb	4	-16	-52	16	47	62	63
NiTi-7Nb	-19	-40	-67	-8	36	48	
NiTi-9Nb	-35	-54	-79	-24	15	28	69

\* Umwandlungstemperaturen aufgrund schwach ausgeprägter DSC-Peaks nicht exakt bestimmbar

### ***Binäres NiTi als Referenzmaterial***

Als Referenzmaterial wurde binäres NiTi der Zusammensetzung Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> verwendet, das mit denselben HIP-Parametern wie die ternären Systeme hergestellt wurde. **Abbildung 4.52** verdeutlicht den Einfluss des pulvermetallurgischen Prozesses und der Lösungsglühung auf das Umwandlungsverhalten.

Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen des vorlegierten Ausgangspulvers, hergestellt über den Gasverdüsungsprozess (EIGA), ist für das Umwandlungsverhalten nach dem HIP-Vorgang wenig aussagekräftig. Nach der raschen Erstarrung der Schmelztrpfchen beim Gasverdüsungsprozess liegt das Pulver, wie bereits diskutiert, nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Das Ni:Ti-Verhältnis jedes einzelnen Pulverpartikels ist sowohl abhängig von seiner Abkühlgeschwindigkeit als auch vom Sauerstoffverunreinigungsgehalt. Die DSC-Kurve ist entsprechend breit und eine zweistufige Umwandlung deutet auf das Auftreten der R-Phase hin.



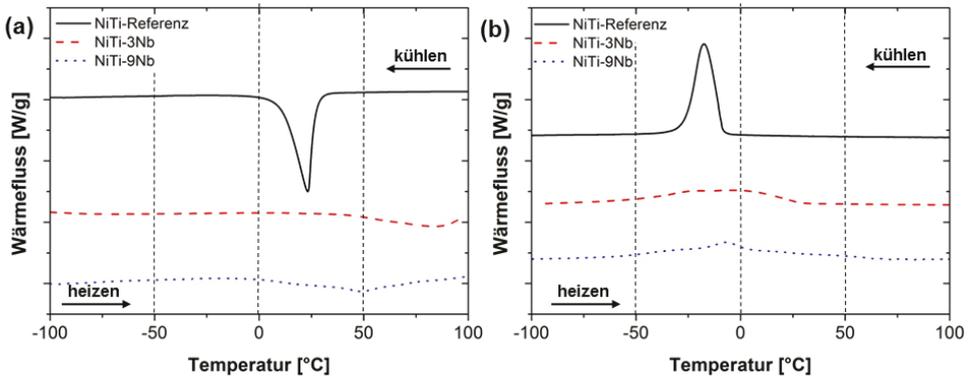
**Abbildung 4.52:** Phasenumwandlungsverhalten des Werkstoffs Ni50,8Ti49,2 (NiTi-02) gemessen über DSC. Ausgangspulver (a) und nach dem HIP-Prozess mit- und ohne Lösungsglühung untersuchte Proben (b). Sintern: 1065 °C, 100 MPa, 3h, Lösungsglühen: 950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser

Heißisostatisches Pressen ist eine effektive Methode, um über Festkörperdiffusionsprozesse Abweichungen im Ni:Ti-Verhältnis auszugleichen. Trotzdem kann auch in diesem Zustand aufgrund der unkontrollierten Ausscheidung der metastabilen  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Phase beim Abkühlen von HIP-Temperatur nicht von reproduzierbaren Phasenumwandlungstemperaturen gesprochen werden. Aus diesem Grund wurden alle Proben einer Wärmebehandlung (950 °C, 1h) mit anschließendem Abschrecken in Eiswasser unterzogen. Nach dem Lösungsglühen wurden die Umwandlungstemperaturen der martensitischen Transformation zu  $M_S = -9^\circ\text{C}$ ,  $M_P = -17^\circ\text{C}$  und  $M_F = -26^\circ\text{C}$  bestimmt, die Rückumwandlung in den Austenit fand bei  $A_S = +10^\circ\text{C}$ ,  $A_P = +23^\circ\text{C}$  und  $A_F = -27^\circ\text{C}$  statt. Die Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung mit Erkenntnissen früherer Studien [17, 39, 100]. Wie erwartet findet nach der Lösungsglühung wegen der unterdrückten Ausscheidung der  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Phase eine einstufige Umwandlung statt. Die Hysterese zwischen  $M_P$  und  $A_P$  beträgt 40 °C. Mit Bezug auf die Arbeit von Frenzel et al. [32], sind diese Werte einem nominellen Ni-Gehalt zwischen 50,8-50,9 at.% Ni zugeordnet. Der Trend zu einem leicht erhöhten Nickelgehalt, verglichen zum schmelzmetallurgischen Ausgangsmaterial (NiTi-Ingot), lässt sich durch die Sauerstoff- und Kohlenstoffaufnahme bei der P/M-Prozesskette erklären. Die dadurch resultierende Bildung titanreicher Phasen erhöht, wie bereits diskutiert, den Nickelgehalt in der NiTi-Matrix [32, 100].

### *Phasenumwandlung im Legierungssystem NiTi-Nb ohne Vordeformation*

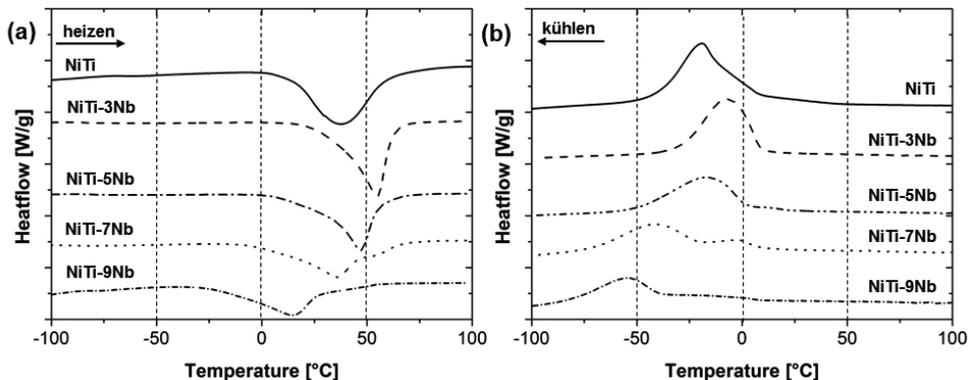
In **Abbildung 4.53** wird das Phasenumwandlungsverhalten der über heißisostatisches Pressen hergestellten NiTi-3Nb- und NiTi-9Nb-Legierungen mit der binären Referenzprobe aus dem Material Ni50,8Ti49,2 verglichen. Im Gegensatz zu aus der Literatur bekannten Resultaten für schmelzmetallurgisch hergestellte NiTi-Nb-Legierungen mit variierendem Nb-Gehalt (4,5-30 at. % Nb [38, 120, 125, 126]), zeigen die pulvermetallurgisch hergestellten Proben einen unerwarteten Anstieg der Phasenumwandlungstemperaturen. Erst bei einem Nb-Gehalt von 9 at.% findet ein Rückgang der Temperaturen statt. Trotzdem liegt auch hier der zugehörige Wert höher als bei der Referenzprobe aus binärem NiTi. Das Ergebnis ist zunächst

einmal ungewöhnlich, da das in der Nb-Phase gelöste Titan die Umwandlungstemperaturen, wie zuvor beschrieben, zu niedrigeren Werten hin verschieben sollte. Der hohe Sauerstoffanteil, der durch das Nb-Pulver eingebracht wird (vgl. Tabelle 4.8), und die Bildung der Oxidschicht um die Nb-Phase, scheinen von untergeordneter Bedeutung zu sein, da eine ähnliche Verschiebung zu höheren Werten in einer NiTi-9Nb-Legierung in früheren Arbeiten gefunden wurde. In dieser Arbeit wurden dieselben HIP-Parameter, jedoch wesentlich reinere Ausgangspulver verwendet (Nb-Pulver: 0,1760 wt.% O, < 0,002 wt.% C; Ni50,6Ti49,4-Pulver: 0,04 wt. % O, 0,02 wt. % C; NiTi-9Nb-Legierung (HIP): 0,0684 wt.% O, 0,0248 wt.% C).



**Abbildung 4.53:** DSC-Messungen der NiTi-3Nb- und NiTi-9Nb-Legierungen im Vergleich zum Ni50,8Ti49,2 Referenzmaterial. Alle Proben wurden über heißisostatisches Pressen verdichtet (1065 °C, 100 MPa, 3 h) und anschließend lösungsgeglüht (950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser). Austenitische Phasenumwandlung während des Aufheizvorgangs (a) und martensitische Phasenumwandlung während des Kühlprozesses (b).

Eine exakte Bestimmung der Transformationstemperaturen wird bei den heißisostatisch gepressten Proben durch schwach ausgeprägte DSC-Peaks erschwert. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche an warmgepressten Proben durchgeführt, deren Nb-Gehalte enger abgestuft waren und somit eine detailliertere Betrachtung zulassen (NiTi-3Nb, NiTi-5Nb, NiTi-7Nb, NiTi-9Nb). Die gewählte Sintertemperatur von 1085 °C sorgte für das Auftreten einer partiellen Flüssigphase beim Sintern verbunden mit erleichterter Diffusion, die Peaks in der DSC-Analyse sind dadurch deutlich besser ausgeprägt. Eine Lösungsglühung wurde nicht durchgeführt. Der beobachtete Effekt ansteigender Temperaturen ließ sich auch an diesen Proben reproduzieren (**Abbildung 4.54**). Zuerst lag ein deutlicher Anstieg der Phasenumwandlungstemperaturen vor, erst ab einem Nb-Gehalt von 5 at. % setzte der erwartete Abfall ein.



**Abbildung 4.54:** DSC-Messungen an über Flüssigphasensintern hergestellten warmgepressten NiTi-Nb-Legierungen. Sinterparameter: 1085 °C, 10 h, Vakuum, keine Lösungsglühung. Austenitische Phasenumwandlung während des Aufheizvorgangs (a). Martensitische Phasenumwandlung während des Abkühlvorgangs (b).

Der unerwartete Anstieg der Umwandlungstemperaturen beruht möglicherweise auf der Bildung nickelreicher Phasen, die eine Verarmung an Nickel in der NiTi-Matrix bewirken und somit zu einem Anstieg der Umwandlungstemperaturen führen. In der Literatur wird eine  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$ -Phase erwähnt, die in NiTi-Nb analog zu  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  im binärem NiTi-System ausgeschieden wird, wenn lange Haltezeiten vorliegen. Diese Phase gilt bei der verwendeten Zusammensetzung (Ni50,8Ti49,2 + Nb) als thermodynamisch stabil. Nach Di et al. [123] besteht die Möglichkeit, dass die Temperaturen, bei denen die genannten Ausscheidungen in Lösung gehen, durch die Zugabe von Niob im Vergleich zu binärem NiTi angehoben werden. Bei Wärmebehandlungen von 950 °C und Haltezeiten von 5 h wird beim dort untersuchten schmelzmetallurgischen Ni47Ti44Nb9-System von der Bildung der genannten Phase berichtet. Im binären NiTi-System hingegen liegt das stattdessen auftretende  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  bei diesen Temperaturen in Lösung vor, es kann sich nur während des Abkühlprozesses im Temperaturbereich zwischen 350 °C – 630 °C bilden [39].

Sowohl  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  im binären System als auch  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$  in NiTi-Nb-Legierungen senken den Ni-Gehalt in der Matrix und erhöhen dadurch die Umwandlungstemperaturen. Der Einfluss auf die Phasenumwandlungstemperaturen beim Auftreten einer  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$ -Phase mit einem Ni:Ti Verhältnis von 3:1 (im Vergleich zu  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  mit einem Ni:Ti Verhältnis von 4:3 im binären System) wird jedoch als stärker angenommen, da der Matrix pro entstehendem Kristall mehr Nickel entzogen wird.

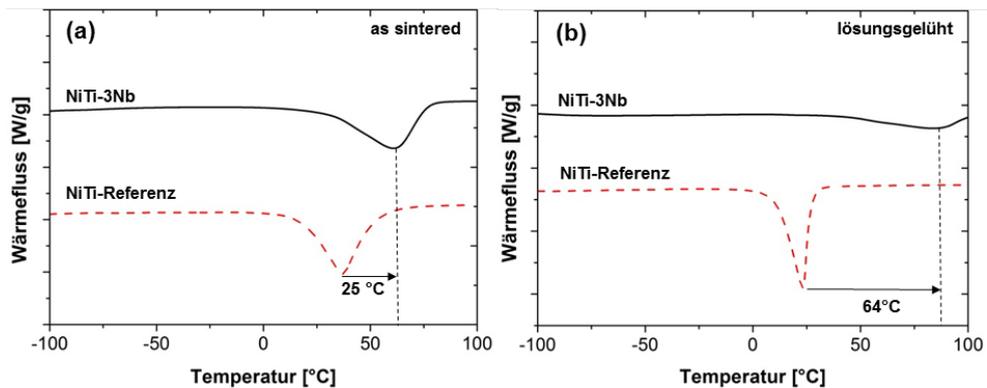
Bei pulvermetallurgischen Verfahren liegen lange Haltezeiten im relevanten Temperaturbereich vor. Kommt es zum Ausscheidungsprozess von  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$ , könnte dieser Effekt den unerwarteten Anstieg der Phasenumwandlungstemperaturen bei niedrigen Nb-Gehalten erklären. Bei schmelzmetallurgisch hergestellten Proben tritt die Phase aufgrund fehlender Haltezeiten im entsprechenden Temperaturbereich nicht auf.

Bei pulvermetallurgischer Herstellung überwiegt mit zunehmendem Nb-Anteil schließlich analog zur Schmelzmetallurgie der Einfluss der Ti-reichen Nb-Phase, die dann schließlich die Wirkung der  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$ -Ausscheidungen überdeckt und zur erwarteten Verschiebung der

Umwandlungstemperaturen zu niedrigeren Werten hin führt. Der Wendepunkt im Temperaturverlauf liegt bei den warmgepressten Proben zwischen 3- und 5at.% Nb.

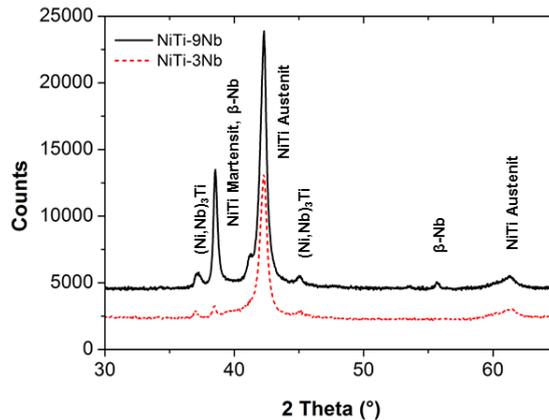
Bei der binären NiTi-Referenz-Legierung bildet sich anstelle von  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$  die Phase  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  aus.  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  entsteht, anders als  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$  in NiTi-Nb-Legierungen nur während des Abkühlprozesses, wodurch sich die Umwandlungstemperaturen nur geringfügig erhöhen.

Auch die standardmäßig durchgeführte Lösungsglühung (950 °C, 1h), die eigentlich zusätzliche Fremdphasen in der NiTi-Matrix auflösen soll, würde bei NiTi-Nb zu einer erhöhten Ausscheidungsrate führen, wenn die Ergebnisse von Di et al.[123] in Betracht gezogen werden. Bei der binären NiTi-Legierung wird die Bildung von nickelreichem  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  dann vollständig vermieden, während bei dem System NiTi-Nb im vorliegenden Temperaturbereich sogar zusätzliches  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$  ausgeschieden wird. Tatsächlich zeigt sich bei den lösungsgelühten NiTi-Nb-Proben ein größerer Anstieg in den Umwandlungstemperaturen als bei den nicht lösungsgelühten Proben (**Abbildung 4.55**). Während die NiTi-3Nb-Legierung as sintered leicht erhöhte Umwandlungstemperaturen von 25 °C im Vergleich zur NiTi-Referenzprobe aufweist, zeigt die lösungsgelühte HIP-Probe verglichen mit der entsprechenden binären Referenzprobe einen weitaus höheren Temperaturanstieg. Ein weiterer Hinweis auf die Ausscheidung der diskutierten  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$ -Phase während der Wärmebehandlung ist somit gegeben.



**Abbildung 4.55:**  $A_p$ -Temperaturen der über heißisostatisches Pressen hergestellte NiTi-3Nb-Legierung im Vergleich zum binären Referenzmaterial. Lösungsgelühte Proben (a) und Proben as hipped (b). Der Temperaturanstieg bei der lösungsgelühten NiTi-3Nb-Probe deutet auf die Ausscheidung von  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$  hin. HIP-Parameter: 1065 °C, 100 MPa, 3h Lösungsglühung: 950 °C, 1h, Vakuum, Abschrecken in Eiswasser

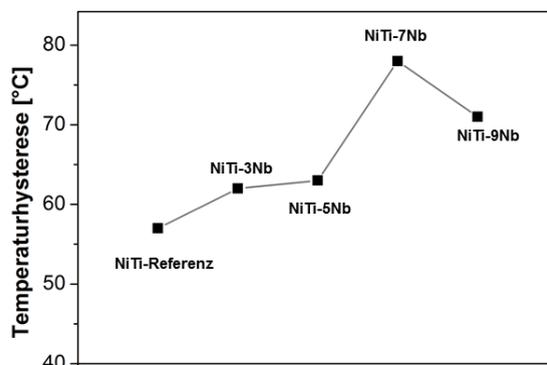
Um die vermutete  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$ -Phase nachzuweisen, wurden Röntgenbeugungsversuche durchgeführt. An den in der Literatur vermerkten 2-Theta-Positionen konnten entsprechend **Abbildung 4.56** tatsächlich Peaks im Röntgendiffraktogramm nachgewiesen werden.



**Abbildung 4.56:** Röntgenanalyse der heißisostatisch gepressten NiTi-3Nb- und NiTi-9Nb-Proben

Auch in der bereits erwähnten Arbeit von Bansiddhi et al. [63] wurde NiTi-3Nb pulvermetallurgisch über Flüssigphasensintern hergestellt. In dieser Studie wurde die erwartete Verschiebung der Umwandlungstemperaturen zu niedrigeren Werten hin gefunden und die Hysterese erweiterte sich von 42 °C (binäres NiTi) auf 55 °C (NiTi-3Nb). Das verwendete Ausgangspulver mit unterstöchiometrischem Ni-Gehalt (48,6 at.% Ni) schließt hier jedoch die Bildung einer  $(\text{Ni,Nb})_3\text{Ti}$ -Phase aus [63].

Eine Hystereseerweiterung scheint für beide in dieser Arbeit über heißisostatisches Pressen hergestellten Systeme NiTi-3Nb und NiTi-9Nb vorzuliegen, eine exakte Aussage ist jedoch aufgrund der schwach ausgeprägten DSC-Peaks nur bedingt möglich (vgl. Abbildung 4.53). Besser zu bestimmen sind die Phasenumwandlungstemperaturen der über Warmpressen hergestellten Proben. Die Temperaturhysterese dieser Systeme wird in **Abbildung 4.57** dargestellt. Eine Aufweitung der Hysterese mit zunehmendem Nb-Gehalt wurde nachgewiesen.



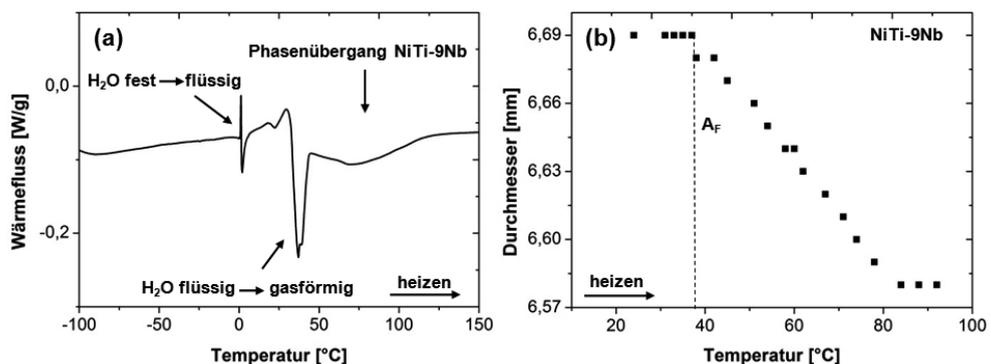
**Abbildung 4.57:** Temperaturhysterese der über Warmpressen hergestellten NiTi-Nb-Systeme. Sinterparameter: 1085 °C, 10 h, Vakuum (Flüssigphasensintern) Verwendete Pulver: NiTi-02, Nb-01

### Phasenumwandlungen im System NiTi-Nb mit Vordeformation

Wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben wurde, liegt eine hauptsächliche Ursache für die große Temperaturhysterese bei NiTi-Nb-Legierungen in der Vordeformation des Materials im vollständig martensitischen Zustand. Bei den bisher diskutierten Ergebnissen wurde eine solche Deformation noch nicht durchgeführt. Um ihren Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen gezielt zu untersuchen, wurden Proben der heißisostatisch gepressten Legierung NiTi-9Nb nach einer Lösungsglühung in flüssigem Stickstoff deformiert und anschließend die Phasenumwandlungstemperaturen mittels DSC analysiert. Hierbei war zu beachten, dass die Proben bis zur Durchführung der DSC-Messung bei einer Temperatur  $< A_S$  gelagert wurden, um eine verfrühte Rückumwandlung in den Austenit zuverlässig zu vermeiden. Für die untersuchte Probe lag diese Temperatur bei  $T < 9\text{ °C}$  (vgl. Tabelle 4.10). **Abbildung 4.58a** zeigt das Ergebnis der DSC-Messung.

Der untypische Kurvenverlauf ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass eine unvermeidliche Raureifbildung Wasser in die Messzelle einbrachte. Die endotherme Reaktion bei dessen Aufschmelzen resultiert bei  $0\text{ °C}$  in einem Ausschlag in der Messkurve. Ansteigende Temperaturen führen schließlich zum Verdunsten des Wassers, also erneut zu einer endothermen Reaktion, die die Wärmeaufnahme der austenitischen Phasenumwandlung zunächst überlagert. Steigen die Temperaturen in der Messzelle weiter an, ist das Wasser schließlich vollständig verdunstet und der Kurvenverlauf beruht ausschließlich auf der austenitischen Umwandlung in der NiTi-Nb-Legierung. Die  $A_S$ -Temperatur ist nicht exakt zu ermitteln, kann jedoch aufgrund des Kurvenverlaufs auf deutlich höher als  $9\text{ °C}$  ( $= A_S$  der nicht aufgeweiteten NiTi-9Nb-Legierung) abgeschätzt werden. Damit liegt eine vergrößerte Temperaturhysterese vor.

Um die  $A_S$ -Temperatur genauer zu bestimmen und ihren Anstieg zu bestätigen, wurde die einsetzende Schrumpfung eines heißisostatisch gepressten NiTi-9Nb Klemmrings in einem sich langsam erwärmenden Wasserbad mithilfe eines Messschiebers ermittelt. Das Ergebnis ist in **Abbildung 4.58b** dargestellt.



**Abbildung 4.58:** Austenitische Phasenumwandlungstemperaturen der NiTi-9Nb-Legierung ermittelt über DSC-Analyse (a). Die Messung wird durch das Einbringen von Raureif in das Messsystem beeinflusst. Bestimmung der  $A_S$ -Temperatur über das Einsetzen der Rückverformung in einem sich aufheizenden Wasserbad (b).

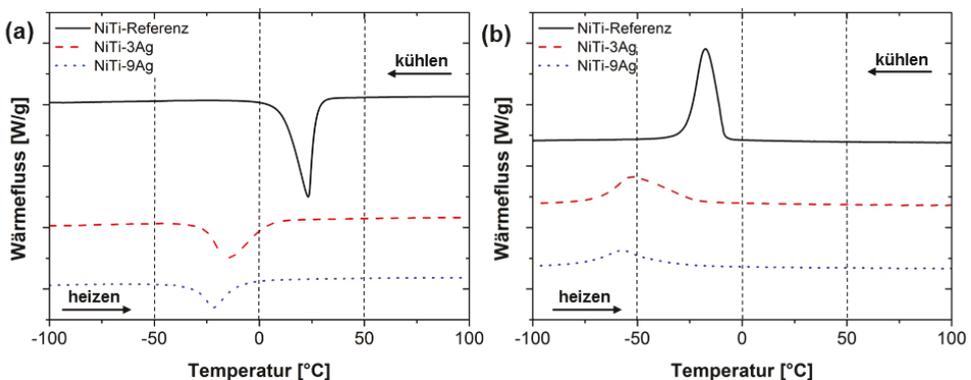
Die Schrumpfung des Rings beginnt bei 38 °C, was auf einen  $A_S$ -Wert in diesem Bereich hindeutet.  $A_S$  liegt also um ca. 30 °C höher als bei der nicht aufgeweiteten Probe. Das Messverfahren ist sicherlich fehlerbehaftet, spiegelt aber das Ergebnis der DSC-Analyse wieder und bestätigt, dass eine Hystereseerweiterung bei den aufgeweiteten NiTi-Nb-Legierungen vorliegt.

Pulvermetallurgisch hergestellte NiTi-Nb-Legierungen zeigen also prinzipiell das erwartete Verhalten bezüglich der Umwandlungshysterese. Eine definierte Einstellung des Effekts ist jedoch schwieriger als bei schmelzmetallurgischen NiTi-Nb-Legierungen zu erreichen. Die Interdiffusion der Legierungselemente ist aufgrund der Sinterung bei langen Haltezeiten und hohen Temperaturen komplex und schwer beherrschbar. Zusätzlich kommt es zur Ausbildung einer weiteren Phase, die das Umwandlungsverhalten beeinflusst.

### *Phasenumwandlungen in den Systemen NiTi-Ag und NiTi-W*

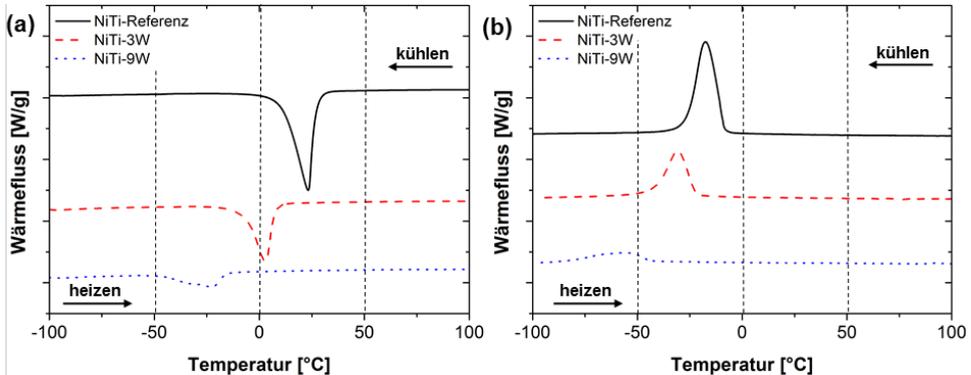
Bei den Legierungen NiTi-Ag und NiTi-W ist im Gegensatz zu NiTi-Nb nahezu keine Löslichkeit der Elemente in der NiTi-Matrix gegeben. Sie liegen deshalb auch noch nach der Verdichtung durch das HIP-Verfahren als reine Phasen vor. Ein Einfluss von Diffusionsprozessen auf die Phasenumwandlungstemperaturen kann daher nahezu ausgeschlossen werden. Weiterhin wird erwartet, dass sich Silber und Wolfram sehr unterschiedlich auf das Umwandlungsverhalten auswirken. Im Vergleich zu Niob besitzt Silber eine höhere Duktilität. Im Gegensatz dazu ist für Wolfram eine deutlich höhere Festigkeit und Sprödigkeit charakteristisch.

DSC-Messungen der NiTi-Ag-Legierungen zeigen, dass die Zugabe von Silber die Umwandlungstemperaturen sowohl für die martensitische als auch für die austenitische Transformation deutlich nach unten verschiebt (**Abbildung 4.59**). Die Temperaturdrift nimmt mit zunehmendem Silbergehalt signifikant zu.



**Abbildung 4.59:** DSC-Messungen der NiTi-3Ag- und NiTi-9Ag-Legierungen im Vergleich zum Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> Referenzmaterial. Alle Proben wurden über heißisostatisches Pressen verdichtet (1065 °C, 100 MPa, 3 h) und anschließend lösungsgeglüht (950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser). Austenitische Phasenumwandlung während des Aufheizvorgangs (a) und martensitische Phasenumwandlung während des Kühlprozesses (b).

**Abbildung 4.60** zeigt das Umwandlungsverhalten der NiTi-3W- und NiTi-9W-Legierungen im Vergleich zum binären Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub>-Referenzmaterial. Auch hier führt die Zugabe von Wolfram zu abnehmenden Umwandlungstemperaturen. Die Transformationsfront, die bei der Umwandlung in den Martensit durch das Material läuft, kann sich somit nicht ungestört ausbreiten. Aus thermodynamischer Sicht bedeutet dies, dass eine größere Unterkühlung für die martensitische Transformation erforderlich ist und die Temperaturen somit absinken.

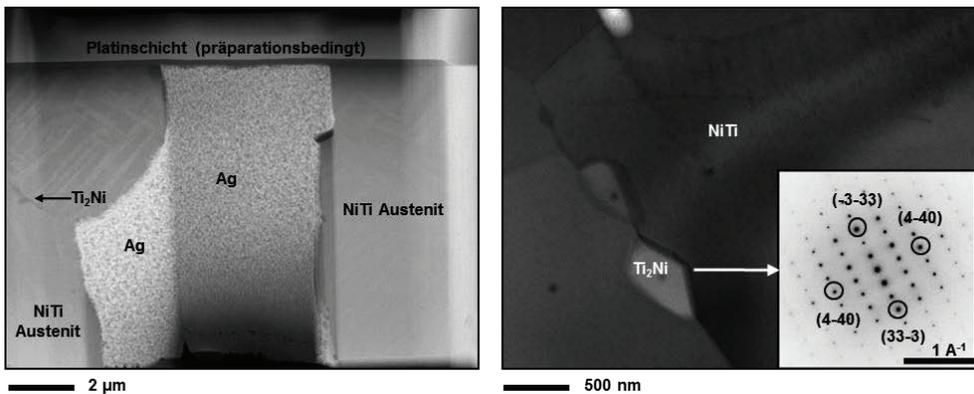


**Abbildung 4.60:** DSC-Messungen der NiTi-3W- und NiTi-9W-Legierungen im Vergleich zum Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> Referenzmaterial. Alle Proben wurden über heißisostatisches Pressen verdichtet (1065 °C, 100 MPa, 3 h) und anschließend lösungsgeglüht (950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser). Austenitische Phasenumwandlung während des Aufheizvorgangs (a) und martensitische Phasenumwandlung während des Kühlprozesses (b).

Bei NiTi-W besteht derselbe Trend wie er bei den NiTi-Ag-Legierungen beobachtet wurde, obwohl im direkten Vergleich der Ag- und W-Partikel große Unterschiede hinsichtlich Festigkeit und Duktilität bestehen. Sinkende Umwandlungstemperaturen werden auch in der Literatur für schmelzmetallurgisch hergestellte NiTi-1W und NiTi-2W-Legierungen erwähnt [127]. Hier wird ein Härten der NiTi-Matrix durch die W-Partikel als Ursache genannt, wodurch die Scherung der Zwillinge des NiTi-Kristalls und somit die martensitische Umwandlung erschwert wird. Ähnliche Ergebnisse werden auch von DC-gesputterten NiTi-W-Schichten berichtet [128]. Ein Festsetzen der Korngrenzen durch die W-Partikel (Pinning) wird hier als mögliche Ursache diskutiert. Der Effekt des „Pinning“ führt zu einer Reduzierung der Korngröße, was mit sinkenden Transformationstemperaturen verbunden ist, da die martensitische Umwandlung behindert wird. Über DC-Magnetron-Sputtern hergestellte NiTi-Ag-Schichten zeigen hingegen keine signifikanten Verschiebungen der Umwandlungstemperaturen im Vergleich zu binärem NiTi [129].

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse an pulvermetallurgischen NiTi-Ag- und NiTi-W-Legierungen deuten darauf hin, dass das Fortschreiten der martensitischen Phasenumwandlung durch die Ag- bzw. W-Phase gestört wird. Eine mögliche Ursache für die Verschiebung der Phasenumwandlungstemperaturen zu niedrigeren Werten hin ist in Spannungsfeldern um die nicht löslichen Phasen W und Ag zu sehen. Ein ähnlicher Effekt ist von den metastabilen Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-Ausscheidungen in nickelreichen NiTi-Legierungen bekannt. Spannungsfelder um diese Ausscheidungen fördern die Ausbildung von Martensitvorzugsvarianten und einen

Übergang von einer einstufigen zu einer zweistufigen Phasenumwandlung über die trigonale R-Phase [27, 30]. In vorherigen Studien wurde auch bei der pulvermetallurgisch hergestellten Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub>-Legierung eine definierte Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und der Austenit-Martensit Phasenumwandlung im Temperaturbereich von 430- 630 °C, 1h, und damit auch von der Größe der Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-Ausscheidungen nachgewiesen [39]. In den vorgestellten Ergebnissen wurde dieser Effekt durch die Lösungsglühung (950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser) sicher vermieden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten zwischen NiTi-Matrix und Ag- bzw. W- Phase Spannungen an den NiTi-W- bzw. NiTi-Ag-Grenzflächen induzieren, wodurch bevorzugte Martensitvarianten ähnlich dem Effekt des Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> ausgebildet werden. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha$  (NiTi Austenit):  $11,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [130],  $\alpha$  (NiTi Martensit):  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [130],  $\alpha$  (Niob):  $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [131],  $\alpha$  (Silber):  $19,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [132],  $\alpha$  Wolfram:  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [133]) führen beim Abkühlvorgang von HIP-Temperatur bei den NiTi-Ag-Legierungen zu Druckspannungen in der NiTi-Matrix an der Grenzfläche zu den Silberpartikeln, bei den NiTi-W-Legierungen hingegen zur Ausbildung von Zugspannungen in der NiTi-Matrix. Eine Reduzierung dieser Spannungen durch vermehrte Versetzungsbildung konnte im TEM weder für die NiTi-W-Legierung (vgl. **Abbildung 4.51**) noch für die NiTi-Ag-Legierung (**Abbildung 4.61**) bestätigt werden. Die NiTi-Phase ist bei der zuletzt genannten Legierung im Bereich der Probenoberfläche von einem Netzwerk planarer Defekte durchzogen, das vermutlich auf die Probenpräparation zurückzuführen ist. Weiterhin konnte die bereits diskutierte Ni<sub>2</sub>Ti-Phase nachgewiesen werden.

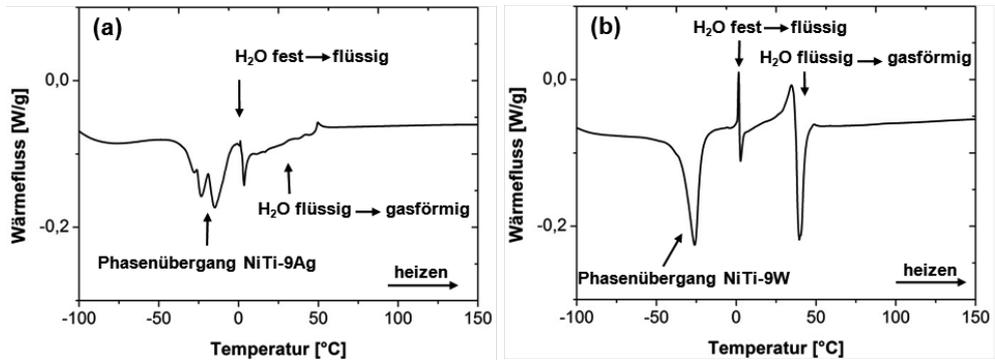


**Abbildung 4.61:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der NiTi-3Ag-Legierung

Vergleicht man die Phasenumwandlungstemperaturen von NiTi-Ag und NiTi-W, kann die bei NiTi-W stärker ausgeprägte Verschiebung der Umwandlungstemperaturen auch auf den höheren Sauerstoffgehalt, der durch das Elementpulver eingebracht wurde, zurückgeführt werden. Da Sauerstoff in Wolfram kaum löslich ist, kann eine Zunahme der sauerstoffhaltigen Ti<sub>2</sub>Ni-Phase das NiTi-Verhältnis in eine nickelreichere Richtung verschieben, so dass die Umwandlungstemperaturen weiter absinken. Tatsächlich zeigte sich, wie zuvor diskutiert, bei

der Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop eine Zunahme von  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  in der Umgebung der W-Partikel.

Wie auch bei der NiTi-9Nb wurden für NiTi-9Ag und NiTi-9W DSC-Analysen an zuvor aufgeweitetem Material durchgeführt. **Abbildung 4.62** zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

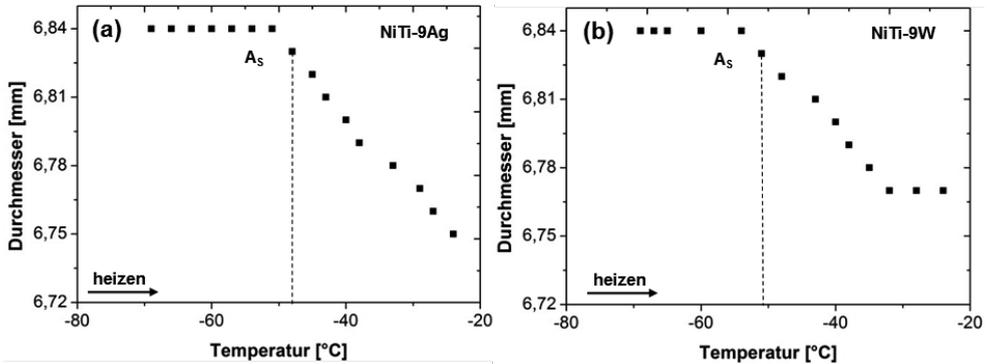


**Abbildung 4.62:** Austenitische Phasenumwandlungstemperaturen der NiTi-9Ag (a) und NiTi-9W-Legierung (b) ermittelt über DSC-Analyse. Die Messungen wurden durch das Einbringen von gefrorenem Wasser in das Messsystem beeinflusst.

Erneut führt der reifbedingte Eintrag von Wasser in die Messzelle zu Störeinflüssen durch die bereits diskutierten endothermen Phasenübergänge beim Aufheizprozess. Da die austenitische Phasenumwandlung im Vergleich zum NiTi-Nb-System jedoch deutlich unter  $0\text{ °C}$  einsetzt (NiTi-9Ag:  $A_S = -32\text{ °C}$ ; NiTi-9W:  $A_S = -48\text{ °C}$ , beide im nicht aufgeweiteten Zustand), sind die Peaks der austenitischen Umwandlung durch eingebrachtes Wasser nicht beeinträchtigt. Bei der NiTi-9Ag-Probe scheint der Wärmefluss trotzdem gestört zu sein. Vermutlich werden die Zacken im Kurvenverlauf durch die Verformung der Probe in der Messzelle, bedingt durch den Einweg-Formgedächtniseffekt, hervorgerufen. Dadurch ist kein einwandfreier Wärmeübertrag an den Tiegel der Messzelle gewährleistet. Die  $A_S$ -Temperatur lässt sich zu  $-35\text{ °C}$  bestimmen. Sie liegt damit nur um  $3\text{ °C}$  höher als bei der nicht verformten Probe. Auch bei der aufgeweiteten NiTi-9W-Legierung ( $A_S = -48\text{ °C}$ ) beginnt die Umwandlung nahezu bei der gleichen Temperatur wie bei der nicht deformierten Probe ( $A_S = -50\text{ °C}$ ).

Die  $A_S$ -Temperaturen wurden ebenfalls durch einsetzende Schrumpfung des aufgeweiteten Klemmrings in einem sich langsam erwärmenden Bad mithilfe eines Messschiebers ermittelt. Als temperaturübertragendes Medium kam eine Trockeneis-Ethanol-Mischung ( $-78\text{ °C}$ ) zum Einsatz. Die Ringe rissen beim vorangehenden Aufweitungsvorgang durch Pressen auf einen Dorn in flüssigem Stickstoff an einer Stelle auf. Sie wurden daher nicht mit der zuvor beschriebenen Aufweitevorrückung, sondern mit einer Zange deformiert, bevor sie in den Messschieber eingespannt wurden. Die ermittelten Messkurven sind in **Abbildung 4.63** zu sehen. Bei beiden Legierungen konnte die  $A_S$ -Temperatur zu ca.  $-50\text{ °C}$  bestimmt werden. Wie auch schon bei der DSC-Messung stimmt die Temperatur im Fall der NiTi-9W-Legierung sehr gut mit dem Wert des nicht deformierten Materials überein. Im Fall der NiTi-9Ag-Legierung liegt

die gemessene  $A_S$ -Temperatur von  $-50\text{ °C}$  dagegen um ca.  $18\text{ °C}$  tiefer als beim nicht deformierten Werkstoff.

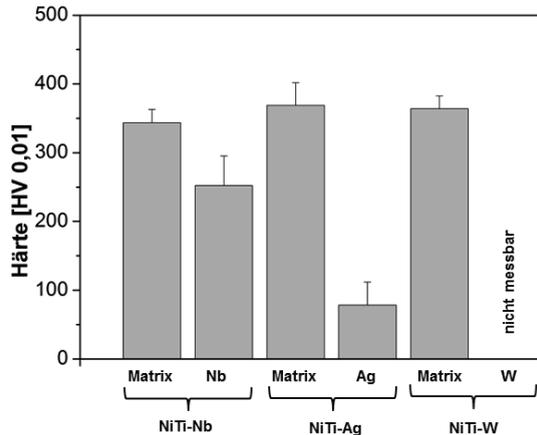


**Abbildung 4.63:** Bestimmung der  $A_S$ -Temperatur über das Einsetzen der Rückverformung in einer Trockeneis-Ethanol-Kältemischung. NiTi-9Ag (a) und NiTi-9W (b)

Die vorgestellten Messungen zeigen, dass sowohl bei NiTi-Ag als auch bei NiTi-W keine Aufweitung der Temperaturhysterese stattfindet und der Martensit durch die Ag- bzw. W-Partikel keine Stabilisierung erfährt. Im Vergleich zu dem in der Literatur ausführlich diskutierten Verhalten der NiTi-Nb-Legierungen [125] wäre eine solche Verbreiterung zumindest bei der NiTi-Ag-Legierung zu erwarten, da die hohe Duktilität des Silbers wie bei NiTi-Nb eine plastische Deformation des Silbers an der Grenzfläche zwischen NiTi und Ag zulassen sollte. Diese Deformation würde die Akkomodation des umliegenden Martensits unterstützen. Da keine Aufweitung der Hysterese festgestellt werden konnte, wird vermutet, dass die hohe Duktilität der Silberphase (niedrige Fließgrenze) keine ausreichende Spannung in der NiTi-Matrix induziert, weil sie sich im Gegensatz zu Niob zu leicht plastisch verformen lässt. Wolfram besitzt eine deutlich geringere Duktilität, so dass überhaupt keine Verformung an der Grenzfläche zu erwarten ist und es somit ebenfalls nicht zu einer Erweiterung der Temperaturhysterese im System NiTi-9W kommt. Im Gegensatz zu NiTi-Nb sind daher beide Systeme für die Anwendung als Klemmhülsen mit erweiterter Temperaturhysterese ungeeignet. Um die Duktilität der einzelnen Phasen qualitativ zu vergleichen, wurden Mikro-Härtemessungen durchgeführt. Die Resultate sind in **Abbildung 4.64** dargestellt.

Die Härte der NiTi-Matrix lag bei den Systemen NiTi-Ag und NiTi-W in der gleichen Größenordnung von 360 HV 0,01. Da weder bei Silber noch bei Wolfram eine signifikante Löslichkeit des Metalls in der NiTi-Matrix besteht und beide Legierungen bei Raumtemperatur austenitisch vorliegen, war dies nicht anders zu erwarten. Das System NiTi-Nb zeigte eine geringfügig niedrigere Härte. Zwar ist hier aufgrund der Diffusion von Nb in die Matrix mit einer höheren Festigkeit zu rechnen, dominierend scheint aber zu sein, dass die Matrix bei Raumtemperatur schon teilweise martensitisch vorlag, was mit einer Verringerung der Festigkeit verbunden ist.

Erwartungsgemäß liegt die Härte der Ag-Phase mit 78 HV 0,01 niedriger als die Härte der Nb-Phase (252 HV 0,01). Messungen in der W-Phase waren nicht zuverlässig auswertbar, da die Wolframpartikel in die Matrix hineingedrückt wurden. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die Festigkeit weit oberhalb der Härte der NiTi-Matrix und damit auch oberhalb von Ag und Nb lag. In der Literatur findet man Werte von 3430 HV [134].



**Abbildung 4.64:** Mikrohärtemessungen in den einzelnen Phasen der über heißisostatisches Pressen hergestellten NiTi-X-Systeme. Die W-Phase ließ sich nicht vermessen, da die Partikel in die NiTi-Matrix hineingedrückt wurden. Es wurden jeweils 10 Messwerte gemittelt.

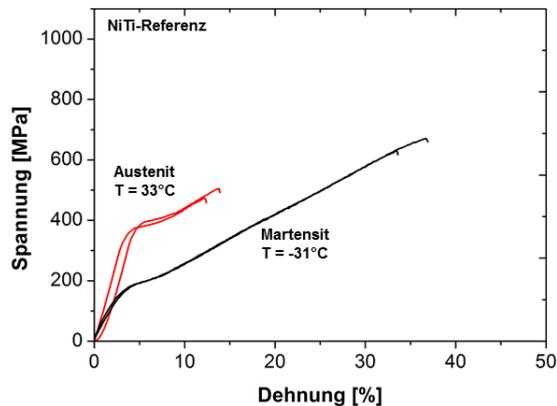
## Mechanische Eigenschaften und Nachweis der Funktion der Klemmringe

### Zugversuche

Um die mechanischen Eigenschaften der pulvermetallurgischen NiTi-X-Legierungen zu untersuchen, wurden Zugproben aus HIP-Kapseln durch Drahterodieren hergestellt. Alle Versuche wurden mindestens einmal wiederholt. Eine in den meisten Fällen hervorragende Reproduzierbarkeit der Messergebnisse spricht für die ausgezeichnete Homogenität der Gefüge.

**Abbildung 4.65** zeigt die Spannungs-Dehnungskurven des Referenzmaterials Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> (Pulver NiTi-02). Die Prüftemperaturen wurden so gewählt, dass die Proben einmal im martensitischen und einmal im austenitischen Zustand getestet wurden. Bei der Verformung im vollständig martensitischen Zustand tritt nach einer rein elastischen Verformung beim Überschreiten einer bestimmten Spannung die pseudoplastische Verformung ein. Sie beruht auf der Entzwilligung der Martensitvarianten und erfolgt im Idealfall auf einem konstanten Spannungsniveau. In der Messkurve ist jedoch auch in diesem Bereich eine Steigung vorhanden. Für den Anstieg werden verschiedene Ursachen diskutiert. Bei pulvermetallurgisch hergestellten Proben liegt, anders als bei umgeformten und rekristallisierten schmelzmetallurgischen Gefügen, eine sehr isotrope Ausrichtung der NiTi-Kristalle vor. Zunächst werden daher nur günstig zur Spannungsrichtung liegende Martensitvarianten entzwilligt. Mit zunehmender Dehnung tritt dieser Effekt auch bei ungünstig gelegeneren Körnern auf. Für diese

Kristallite wird eine mit der Verkipfung zur Belastungsrichtung höhere Spannung benötigt, die in einem gleichmäßigen Anstieg der Kurve resultiert. Auch die bereits diskutierten Sekundärphasen wie  $Ti_4Ni_2O_x$ , TiC oder  $Ni_4Ti_3$  leisten einen Beitrag zum Anstieg der Kurve, da sie das Fortschreiten der pseudoplastischen Verformung behindern. Wird die Zugprobe weiter belastet, folgt am Ende des martensitischen Spannungsplateaus erneut eine elastische Verformung, diesmal der entzwilligten Martensitvarianten. Es schließt sich eine durch Versetzungen erzeugte plastische Verformung an, wie sie auch bei konventionellen Werkstoffen auftritt. Wird diese Verformung zu groß, kommt es nach ca. 35 % Dehnung zum Versagen der Zugprobe.

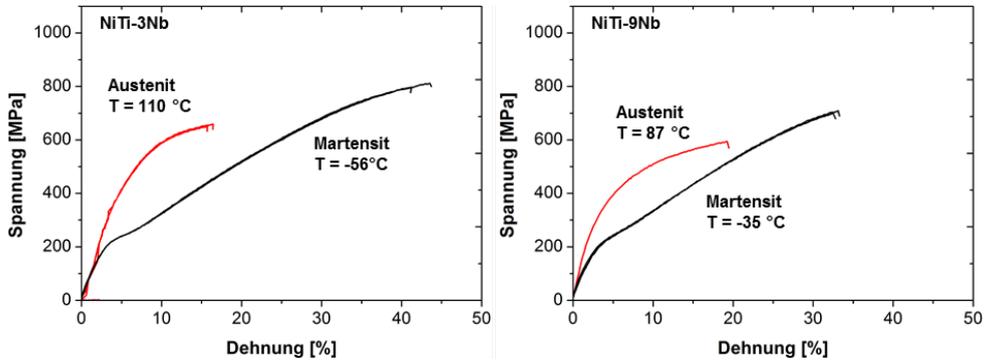


**Abbildung 4.65:** Spannungs-Dehnungs-Kurven heißisostatisch gepresster NiTi-Zugproben, geprüft im austenitischen und im martensitischen Zustand. HIP-Parameter: 1065 °C, 3 h, 100 MPa, Lösungsglühen: 950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser

Prüftemperaturen, bei denen die Probe vollständig austenitisch vorliegt, zeigen anstelle der pseudoplastischen Verformung eine pseudoelastische Verformung. Diese beruht, wie im Stand der Technik dargestellt, auf einer spannungsinduzierten Martensitbildung aus der austenitischen Kristallstruktur heraus. Hierfür muss eine kritische Spannung überwunden werden, die höher liegt als die Spannung, die für die Entzwilligung reinen Martensits benötigt wird. Die Spannungs-Dehnungskurve ähnelt derjenigen im martensitischen Zustand, das Plateau verlagert sich jedoch mit zunehmender Prüftemperatur zu höheren Spannungswerten. Je weiter die Temperatur im Zugversuch über der  $A_F$ -Temperatur liegt, umso stabiler wird die austenitische Phase. Erreicht die Prüftemperatur eine materialspezifische Grenztemperatur  $M_D$ , ist der Austenit so stabil, dass die für Versetzungsgleiten benötigte Energie niedriger ist als für die spannungsinduzierte martensitische Phasenumwandlung. Der Werkstoff verhält sich für  $T > M_D$  im gesamten Bereich wie konventionelle metallische Materialien.

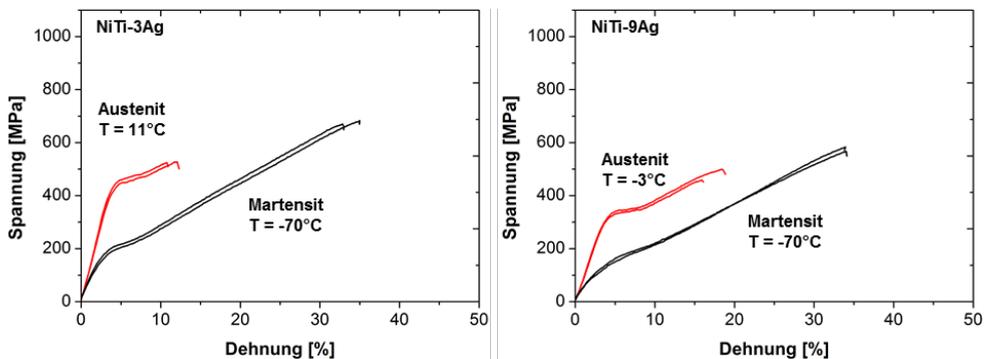
**Abbildung 4.66** zeigt die Ergebnisse der Zugversuche, die an den NiTi-Nb-Legierungen durchgeführt wurden. Das Spannungsplateau der martensitisch gezogenen Probe liegt im Vergleich zur binären NiTi-Referenz bei leicht erhöhten Werten (242 MPa NiTi-3Nb, 254 MPa NiTi-9Nb). Die Plateauspannung ist somit um 50 MPa höher als die Fließgrenze von Niob (ca. 200 MPa) [125]. Im Anwendungsfall wird die duktile Nb-Phase entsprechend beim Auf-

weiten der Klemmringe plastisch deformiert und sorgt wie beschrieben für die Aufweitung der Hysterese. Die im austenitischen Zustand geprüften NiTi-Nb-Proben weisen kein Plateau im Spannungsverlauf auf. Bei den hohen Temperaturen (110 °C Prüftemperatur NiTi-3Nb, 87 °C Prüftemperatur NiTi-9Nb) unterdrückt das frühzeitig auftretende Versetzungsgleiten die Pseudoelastizität des Werkstoffs.

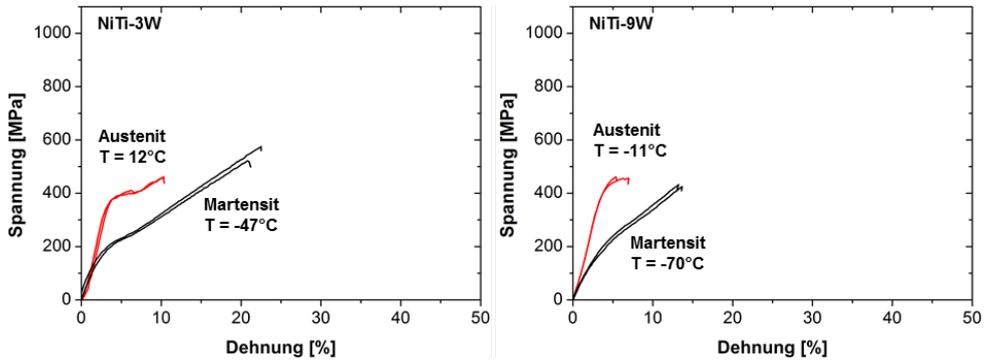


**Abbildung 4.66:** Spannungs-Dehnungs-Kurven heißisostatisch gepresster NiTi-3Nb- und NiTi-9Nb-Zugproben, geprüft im austenitischen und im martensitischen Zustand. HIP-Parameter: 1065 °C, 3 h, 100 MPa, Lösungsglühen: 950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser

Bei den NiTi-Ag-Legierungen hingegen findet die spannungsinduzierte Phasenumwandlung bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt, und Spannungsplateaus sind folglich sowohl bei der im austenitischen als auch bei der im martensitischen Zustand gezogenen Legierung nachweisbar (**Abbildung 4.67**). Die Bruchdehnungen sind vergleichbar mit denen der binären Legierung, was für eine gute Einbindung der Ag-Partikel in der NiTi-Matrix spricht.



**Abbildung 4.67:** Spannungs-Dehnungs-Kurven heißisostatisch gepresster NiTi-3Ag- und NiTi-9Ag-Zugproben, geprüft im austenitischen und im martensitischen Zustand. Bei der Legierung NiTi-9Ag liegt bei der minimal möglichen Prüftemperatur von -70 °C noch Restaustenit vor. HIP-Parameter: 1065 °C, 3 h, 100 MPa, Lösungsglühen: 950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser



**Abbildung 4.68:** Spannungs-Dehnungs-Kurven heißisostatisch gepresster NiTi-3W- und NiTi-9W-Zugproben, geprüft im austenitischen und im martensitischen Zustand. Bei der Legierung NiTi-9W liegt bei der minimal möglichen Prüftemperatur von -70 °C noch Restaustenit vor. HIP-Parameter: 1065 °C, 3 h, 100 MPa, Lösungsglühen: 950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser

Bei den NiTi-W-Legierungen werden die spröden Wolframpartikel mit ihrer schlechten Bindung zur Matrix für die signifikant niedrigere Bruchdehnung verantwortlich gemacht (**Abbildung 4.68**). Die Systeme NiTi-9Ag ( $M_F = -75\text{ °C}$ ) und NiTi-9W ( $M_F = -85\text{ °C}$ ) konnten nicht im vollständig martensitischen Zustand geprüft werden, da die minimale Testtemperatur anlagenbedingt bei -70 °C lag. Insbesondere bei der NiTi-9W-Legierung findet daher eine Überlagerung aus Pseudoelastizität und Pseudoplastizität statt. Bruchdehnungen und Bruchspannungen aller untersuchten Systeme sind in **Tabelle 4.11** zusammengefasst.

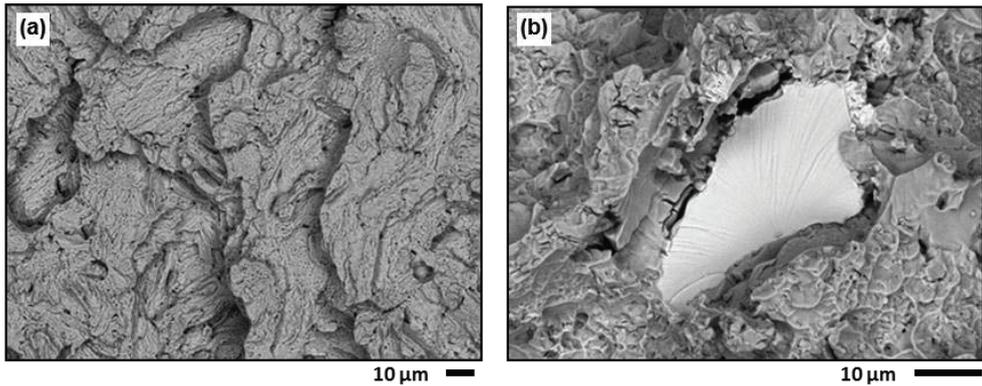
**Tabelle 4.11:** Mechanische Kennwerte der im Zugversuch charakterisierten über heißisostatisches Pressen hergestellten NiTi-X Systeme. Verwendete Pulver: NiTi-02, Nb-01, Ag-01, W-01

Legierung	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung [MPa]	Plateauspannung [MPa]	A <sub>F</sub> [°C]	M <sub>F</sub> [°C]	Prüftemperatur [°C]
NiTi Austenit	13	488	397	28	-26	33
NiTi Martensit	35	648	196	28	-26	-31
NiTi-3Nb Austenit	16	651	--	105	-51	110
NiTi-3NbMartensit	42	803	242	105	-51	-56
NiTi-9Nb Austenit	19	591	--	82	-30	87
NiTi-9Nb Martensit	33	708	254	82	-30	-35
NiTi-3Ag Austenit	11	380	341	6	-70	11
NiTi-3Ag Martensit	31	490	159	6	-70	-70
NiTi-9Ag Austenit	17	484	337	-8	-75	-3
NiTi-9Ag Martensit	34	567	175	-8	-75	-70*
NiTi-3W Austenit	10	462	401	7	-42	12
NiTi-3W Martensit	21	551	225	7	-42	-47
NiTi-9W Austenit	6	451	--	-16	-85	-11
NiTi-9W Martensit	13	430	--	-16	-85	-70*

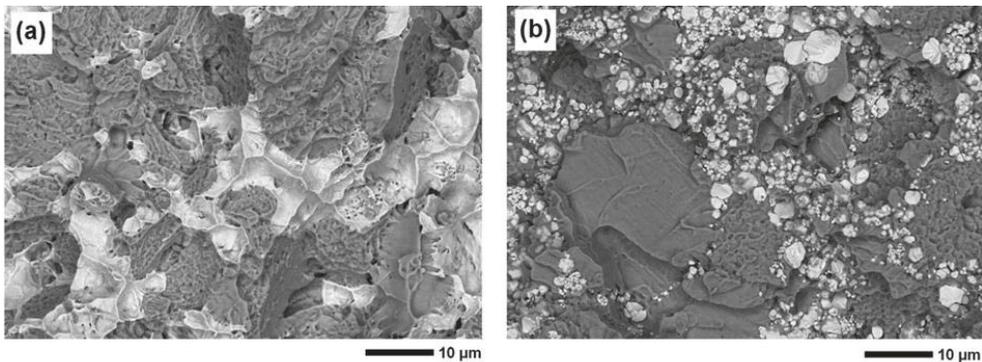
\* erforderliche Prüftemperatur von -80 °C (NiTi-9Ag) bzw. -90 °C (NiTi-9W) war anlagenbedingt nicht einstellbar

### Untersuchung der Bruchflächen

In **Abbildung 4.69** sind Bruchflächen des NiTi-Referenzmaterials und der NiTi-9Nb-Legierung zu sehen. In beiden Fällen erfolgte der Bruch im martensitischen Zustand bei -196 °C in flüssigem Stickstoff. Es liegt duktiler Bruchverhalten vor. Die Nb-Phase ist so gut in der Matrix verankert, dass der Riss durch sie hindurch verläuft. Gegenüber dem Referenzmaterial wurde sogar eine Erhöhung der Bruchdehnung erreicht. Die erzielten Bruchdehnungen bei NiTi-Ag deuten auf eine ähnlich gute Bindung wie bei der NiTi-Nb-Legierung hin. Im Gegensatz dazu sind die W-Partikel kaum mit der Matrix verbunden (**Abbildung 4.70b**). Aufgrund des hohen Schmelzpunktes liegen sie in ihrer ursprünglichen Ausgangsform vor und schwächen die Matrix beträchtlich.



**Abbildung 4.69:** Im martensitischen Zustand entstandene Bruchflächen des heißisostatisch gepressten NiTi-Referenzmaterials (a) und der NiTi-9Nb-Legierung (b). HIP-Parameter: 1065 °C, 100 MPa, 3h



**Abbildung 4.70:** Im martensitischen Zustand entstandene Bruchflächen der heißisostatisch gepressten NiTi-9Ag-Legierung (a) und der NiTi-9W-Legierung (b). HIP-Parameter: 1065 °C, 100 MPa, 3h

### Nachweis der Funktion an Klemmhülsen- Prototypen

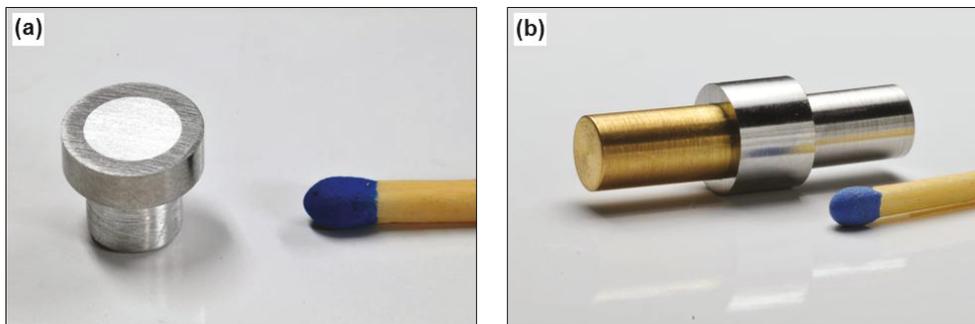
Zur Demonstration des Einweg-Formgedächtniseffekts wurden Klemmringe als Prototypen durch Drahterodieren aus dem HIP-Material herausgerodiert. Anschließend erfolgte eine Aufweitung um 6 % bzw. 12 % bezogen auf den Innendurchmesser. Die Aufweitung wurde in flüssigem Stickstoff durchgeführt, also während sich die Legierungen in der martensitischen Phase befanden. Wie in **Tabelle 4.12** zusammengefasst wurde, zeigten mit Ausnahme der NiTi-9W-Ringe alle Proben eine ausreichende Duktilität, um bis 6 % aufgeweitet zu werden. Nach Erhitzen über  $A_F$  wurde in allen Fällen ein vollständiger Formrückgang auf den Ausgangsdurchmesser in Folge des Einwegeeffekts beobachtet. Wurde bis 12 % aufgeweitet, kam es mit Ausnahme der NiTi-9Nb-Ringe zum Versagen des Werkstoffs. Auch bei der letztgenannten Legierung wurde jedoch nur noch ein partieller Formrückgang um ca. 50 % beobachtet.

**Tabelle 4.12:** Ergebnisse der Aufweitversuche an Klemmrings hergestellt aus Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub> und NiTi-X-Legierungen. Aufgeweitet wurde in flüssigem Stickstoff. Ausgangspulver: NiTi-02, Nb01, Ag-01, W-01

Legierung	6% Dehnung*	12% Dehnung*
Ni <sub>50,8</sub> Ti <sub>49,2</sub>	✓	versagt
NiTi-3Nb	✓	✓
NiTi-9Nb	✓	versagt
NiTi-3Ag	✓	versagt
NiTi-9Ag	✓	versagt
NiTi-3W	✓	versagt
NiTi-9W	versagt	versagt

\*Dehnungen bezogen auf den Innendurchmesser

Aus den bereits diskutierten Spannungs-Dehnungs-Diagrammen kann entnommen werden, dass alle Legierungssysteme im martensitischen Zustand Bruchdehnungen oberhalb von 12 % aufweisen. Ein vorzeitiges Versagen der Ringe bei niedrigeren Verformungen kann dadurch erklärt werden, dass die Dehnung am inneren Ringbereich zwar dem Außendurchmesser des Dorns beim Aufweitvorgang entspricht (6 % bzw. 12 %), die äußeren Bereiche jedoch stärkeren Formänderungen folgen müssen. Liegen diese schließlich oberhalb der kritischen Dehngrenze, versagen die Ringe. Die NiTi-3Nb-Legierung weist im Zugversuch die höchste Bruchdehnung auf (42 %) und hält der Belastung stand. Da sie jedoch bereits zu einem großen Teil plastisch verformt wird, wird kein vollständiger Formrückgang mehr erreicht. **Abbildung 4.71** zeigt den Klemmeffekt der NiTi-3Nb-Legierung am Beispiel der Verbindung eines Messing- und Aluminium-Rundprofils nach Erhitzen über die  $A_F$ -Temperatur von 105 °C.



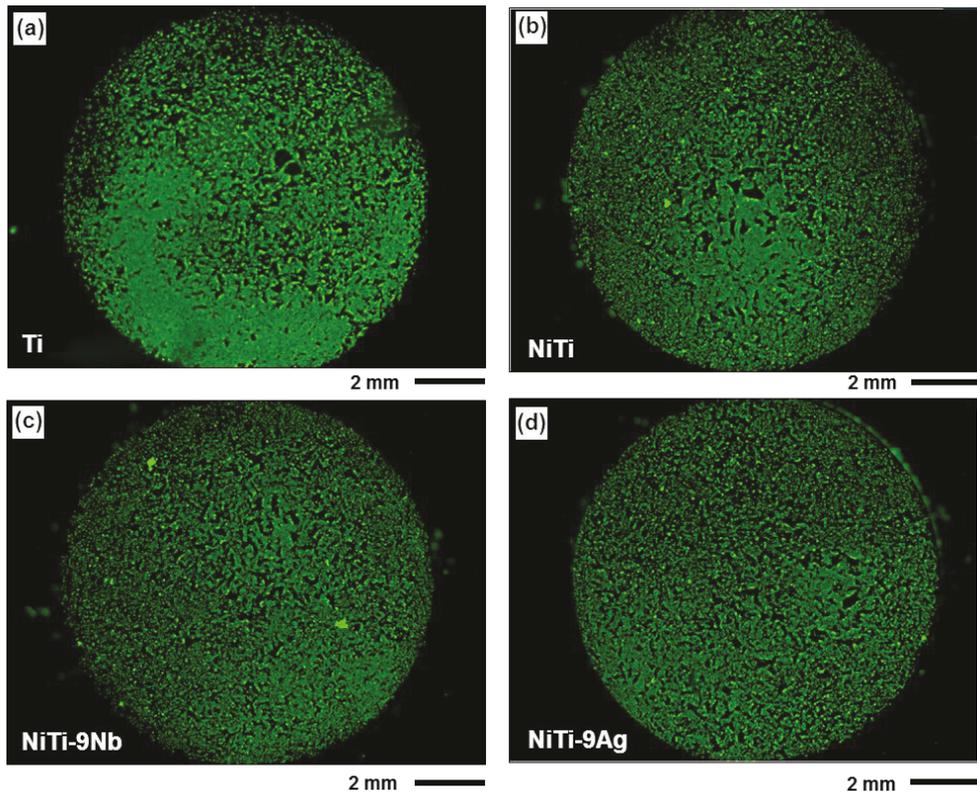
**Abbildung 4.71:** Demonstration des Einweg-Formgedächtniseffekts am Beispiel der Legierung NiTi-Nb3. Der im martensitischen Zustand aufgeweitete Klemmring zieht sich beim Erwärmen zusammen und kann als Verbindungselement eingesetzt werden.

#### 4.4.2 Biologische Untersuchungen an ternären NiTi-X-Legierungen

Die Legierung NiTi ist ein zugelassener Implantatwerkstoff und wird in der Medizin bereits für zahlreiche Anwendungen wie Stents oder poröse Implantate eingesetzt [91, 135-139]. Auch ternäres NiTi-Ag ist für biomedizinische Anwendungen von großem Interesse. NiTi-Ag ist pulvermetallurgisch relativ einfach herstellbar und weist, wie zuvor gezeigt, aussichtsreiche mechanische Eigenschaften auf. Eine Löslichkeit des Silbers in der NiTi-Matrix ist nicht gegeben und das Element liegt in Form einer duktilen Phase in der NiTi-Matrix vor. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Idee verfolgt, die antibakterielle Wirkung des Silbers für Implantatanwendungen zu nutzen. Infektionsbedingte Implantatabstoßungen durch Ag-haltige Implantate könnten so unterbunden werden. Infektionserkrankungen nach chirurgischen Eingriffen werden derzeit konventionell durch Antibiotika unterdrückt, was zu Nebenwirkungen führen kann und auch hinsichtlich der Entstehung antibiotikaresistenter Bakterienstämme problematisch ist. Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz silberhaltiger Implantate ist eine ausreichende Widerstandskraft der körpereigenen Zellen gegen die in hohen Konzentrationen toxisch wirkenden Ag-Ionen. Die Toxizität gegenüber den Erregern muss hingegen hoch genug sein, um ein Wachstum der Bakterienpopulation zu unterdrücken. Die größte Gefahr einer Infektion besteht unmittelbar während des chirurgischen Eingriffs. Direkt danach muss das Silber daher seine Wirkung entfalten, so dass eine Ausbreitung des Infekts an der Grenzfläche Implantat/Körpergewebe wirkungsvoll unterbunden wird. Die oberflächlich liegenden Ag-Partikel sollen dabei Ag-Ionen in für einen gewissen Zeitraum definiert freisetzen, ohne die anschließende Besiedlung mit körpereigenen Zellen zu verhindern. Diesbezüglich wurden grundlegende Zellkulturversuche und Keimtests an heißisostatisch gepressten Proben durchgeführt.

#### Zellkulturversuche

**Abbildung 4.72** zeigt Ergebnisse der an NiTi-9Ag Proben durchgeführten Zellkulturversuche. Als Referenzmaterial wurde NiTi, NiTi-Nb und das für seine hervorragende Biokompatibilität bekannte Ti genutzt. Nach Sterilisierung der Proben und Auftragen einer Zellsuspension, bestehend aus humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSCs) und Zellkulturmedium, wurden die Proben im Brutschrank für 24 h inkubiert. Durch Einfärben mit Fluoreszenzfarbstoffen können vitale Zellen (grün) von avitalen Zellen (rot) unter dem Fluoreszenzmikroskop unterschieden werden. Auf den Oberflächen aller vier Legierungssysteme lag eine dichte Besiedlung mit Zellen vor. Avitale (rote) Zellen waren nicht zu erkennen. Auch auf der NiTi-Ag-Probe ist kein eingeschränktes Zellwachstum festzustellen, die Toxizität der aus der Silberphase freigesetzten Ag-Ionen beeinflusst die vitalen Zellen im durchgeführten Test kaum, eine wichtige Voraussetzung für die medizinische Anwendung ist somit gegeben.

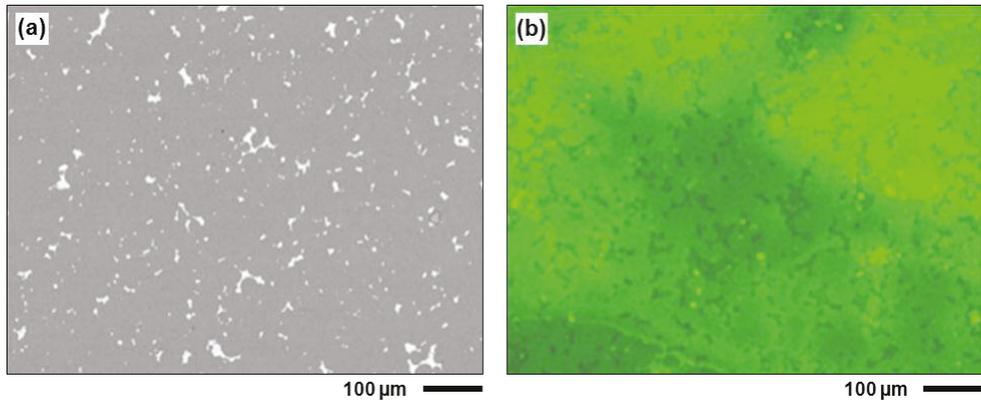


**Abbildung 4.72:** Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen der Proben nach 48 h Inkubationszeit. Vitale Zellen sind grün, avitale Zellen würden rot erscheinen. Inkubation bei 37°C, 95 % Luftfeuchtigkeit und 5 % CO<sub>2</sub>

### Keimtests

Die zuvor beschriebenen Zellkulturversuche deuten auf eine ausreichende Biokompatibilität für körpereigene Zellen hin. Bezüglich der Toxizität gegenüber bakterieller Erreger wurden mikrobiologische Analysen am Klinikum Bergmannsheil in Bochum durchgeführt. Die Proben wurden dazu mit dem Bakterium *Staphylococcus aureus* inkubiert. Dieses Bakterium ist ein typischer Erreger, der im Krankenhaus gehäuft auftritt und bei geschwächtem Immunsystem unter anderem zu Muskelerkrankungen oder Lungenentzündung führen kann [140]. Nach 45-minütiger Inkubationszeit wurden die adhärensten, also am Substrat anhaftenden Keime, durch einen fluoreszierenden Farbstoff sichtbar gemacht. Im Gegensatz zu den Zellkulturversuchen sind hier die avitalen Bakterien nicht rot sondern dunkler ausgefärbt als die grün fluoreszierenden vitalen Keime. **Abbildung 4.73** zeigt die Fluoreszenzaufnahmen nach 45 minütiger Inkubationszeit mit dem Bakterium *Staphylococcus aureus*. Deutlich ist die toxische Wirkung der Silberpartikel zu erkennen. Die dunkle Ausfärbung an diesen Stellen belegt die antibakterielle Wirkung durch offensichtliche Freisetzung von Ag-Ionen, die zu einem Absterben der Keime in diesem Bereich führt. Die erhoffte gleichmäßige Verteilung freigesetzter Ag-Ionen über die gesamte Implantatoberfläche durch Lösung im Zellkulturmedium fand

jedoch nicht statt. Die Konzentration der freigesetzten Ag-Ionen scheint für einen flächigen Schutz gegen eine Besiedlung mit *Staphylococcus aureus* nicht ausreichend hoch zu sein.



**Abbildung 4.73:** SEM-Aufnahme einer durch heißisostatisches Pressen hergestellten NiTi-9Ag-Legierung (a) und fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer mit dem Bakterium *Staphylococcus aureus* inkubierten Probenoberfläche (b). Die dunklen Bereiche zeigen avitale Keime, die hellen Bereiche sind mit vitalen Keimen besiedelt.

## 5 Bewertung der P/M-Methoden aus industrieller Sicht

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene pulvermetallurgische Verfahrensrouten vorgestellt, die das Potenzial der P/M-Technologie für NiTi und NiTi-Legierungen verdeutlichen. Als Ausgangswerkstoff wurden vorlegierte NiTi-Pulver verwendet, die von der Fa. TLS im Labormaßstab aus Stangenmaterial über das EIGA-Verfahren (electrode inert gas atomization) gasverdüst wurden. Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, sind vorlegierte Pulver bevorzugt geeignet, um FGL-Bauteile mit ausgeprägtem Formgedächtnisverhalten reproduzierbar zu fertigen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind solche Pulver im industriellen Maßstab noch nicht erhältlich. Dieser Sachverhalt erschwert die Einführung pulvermetallurgischer Methoden für die Herstellung von Formgedächtnisbauteilen. Erst wenn ein entsprechender Markt entsteht, wird die Produktion von NiTi-Pulvern, eingeschlossen der Prozessoptimierung, für die Pulverhersteller lukrativ. Die Demonstration der Vorzüge der Technologie anhand aussagekräftiger Anwendungsbeispiele ist daher für die Etablierung der Pulvermetallurgie von NiTi-Legierungen von entscheidender Bedeutung.

Bei der Herstellung von NiTi-Pulver über das EIGA-Verfahren entsteht prozessbedingt eine breite Partikelgrößenverteilung. Da für die verschiedenen P/M-Technologien verfahrensbedingt unterschiedlich grobe Ausgangspulver bevorzugt sind, wird das beim Gasverdüungsverfahren anfallende Pulver in der Regel fraktioniert. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es unabdingbar, dass alle Pulverfraktionen einen entsprechenden Absatz finden. Feine ( $< 20 \mu\text{m}$ ) und mittlere ( $25\text{--}45 \mu\text{m}$ ) Partikelgrößen sind für den Metallpulverspritzguss geeignet. Der in größeren Mengen anfallende Grobanteil lässt sich für die Schichtherstellung über das Niederdruckplasmaspritzen verwenden. Weitere potenzielle Anwendungen für diese Pulver-Fraktion sind das heißisostatische Pressen sowie das selektive Schmelzen.

In der vorliegenden Arbeit wurden für alle Pulverchargen Anwendungsbeispiele mit hoher industrieller Relevanz aufgezeigt:

### *Metallpulverspritzguss*

Ein Hauptvorteil der P/M-Technologie zu schmelzmetallurgischen Verfahren liegt in der Produktion komplexer Bauteilgeometrien. Insbesondere der Metallpulverspritzguss ist für die endkonturnahe Fertigung filigraner Funktionsbauteile aus NiTi-Legierungen sehr gut geeignet und hat aufgrund der frei wählbaren Formgeometrie hohes industrielles Potenzial. So können, bei geeigneter Wahl des Formwerkzeugs, z.B. auch Hinterschneidungen realisiert werden. Insbesondere wenn Bauteile in hohen Stückzahlen gefertigt werden sollen, ist der Metallpulverspritzguss konventionellen Herstellungsrouten wie dem Feinguss überlegen.

Das größte Potenzial besitzt die pulvermetallurgische Herstellung von NiTi-Bauteilen in Anwendungsgebieten, die eine hohe Wertschöpfung aufweisen und bei denen hohe Gewinnspannen erwartet werden. Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten orthodontischen Brackets sind ein Beispiel für ein solches Anwendungsgebiet. Ein Nachweis der reproduzierbaren Fertigung mit definierten Formgedächtniseigenschaften wurde erbracht und geeignete Bindersys-

teme mit dem benötigten geringen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungsgehalt stehen zur Verfügung.

Da für den Metallpulverspritzguss nur der Feinanteil des Pulvers  $< 45 \mu\text{m}$  verwendet werden kann, besteht die Zielsetzung, den Anteil dieser Fraktion beim Pulverherstellungsprozess zu erhöhen. Ein vielversprechender Ansatz ist der Einsatz des innovativen Plasmaverdüens von NiTi-Drähten anstelle des bewährten EIGA-Prozesses. Bei diesem relativ neuen Verfahren ist ein höherer Feinanteil bei gleichzeitig reduzierten Verunreinigungsgehalten zu erwarten.

### *Niederdruckplasmaspritzen*

Der Prozess des Niederdruckplasmaspritzens kann für die Nutzung größerer Pulverchargen ( $45\text{-}100 \mu\text{m}$ ) verwendet werden. Das Verfahren ist, wie zuvor ausführlich diskutiert wurde, besonders für die Herstellung kavitationsbeständiger Schichten geeignet. Ein solcher Beschichtungsprozess ist aufgrund der unvermeidlichen Prozessführung unter Vakuum mit hohen Kosten verbunden. Entsprechend muss ein deutlicher Vorteil hinsichtlich der Kavitationsresistenz und Langzeitstabilität im Vergleich zu etablierten Schutzschichten erreicht werden. Ein etabliertes Schichtsystem basiert z.B. auf auftragsgeschweißtem UTP 730, einem hochlegiertem Fe-Werkstoff, der kostengünstiger verarbeitet werden kann. Mittels Kavitationsversuchen wurde nachgewiesen, dass NiTi als Bulkmaterial eine höhere Kavitationsresistenz als das konkurrierende UTP 730 aufweist. Auch NiTi als Schichtsystem mit einer Dicke von  $800 \mu\text{m}$  zeigte vielversprechende Messwerte. Insbesondere für Bauteilkomponenten, die bei anfallenden Wartungsarbeiten aufgrund komplexer Anlagentechnik schwierig zu erreichen sind, können verlängerte Standzeiten den Nachteil hoher Kosten ausgleichen. Ein Beispiel für eine solche Anwendung sind Turbinenschaufeln für Wasserkraftwerke oder Pumpenkomponenten.

### *Ternäre NiTi-X Systeme*

Die Verarbeitung ternärer NiTi-X-Systeme als Halbzeug oder endkonturnahe Bauteile über pulvermetallurgische Verfahren ist aus industrieller Sicht besonders dann interessant, wenn Elemente zugegeben werden, die aufgrund großer Unterschiede in Schmelzpunkt oder Dichte schmelzmetallurgisch nur schwer zulegiert werden können. Auch für die Herstellung spröder Legierungen besteht ein hohes Anwendungspotenzial, da sie durch Umformprozesse nicht verarbeitbar sind. Durch Zugabe des dritten Elements zum vorlegierten NiTi-Pulver können Phasenumwandlungstemperaturen und Hystereseverhalten gezielt verändert und somit neue Anwendungsfelder erschlossen werden. In vielen Fällen kommt es zusätzlich zu einer verbesserten Sinterfähigkeit der Legierungen. Als Beispiel ist die bereits auf dem Markt etablierte NiTi-Nb-Legierung zu nennen, die aufgrund ihrer ausgeprägten Umwandlungshysterese besonders für Klemmhülsenanwendungen verwendet wird. Die Herstellung von pulvermetallurgischen Halbzeugen in Rohrgeometrie über das HIP-Verfahren mit anschließender Funkenerosion wird aus Kostensicht gegenüber dem etablierten Tiefbohren von NiTi-Nb-Stangenmaterial als aussichtsreiche Alternative eingestuft.

## 6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die pulvermetallurgische Herstellung von Funktionsbauteilen aus NiTi-Legierungen hinsichtlich ihrer industriellen Eignung zu untersuchen. Dabei wurde die gesamte Prozesskette, ausgehend von der Pulverherstellung bis hin zum fertigen Bauteil, betrachtet. Eine Vielzahl wissenschaftlicher Erkenntnisse wurde in den letzten Jahren im Bereich der Pulvermetallurgie von NiTi-Legierungen erzielt, und die Technologie ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt soweit ausgereift, dass ein Transfer in die Industrie erfolgen kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Technologien angewendet, um das Potenzial der pulvermetallurgischen Methoden für die Anwendung von NiTi zu demonstrieren.

### *Herstellung von orthodontischen Brackets über den Metallpulverspritzguss*

Anhand eines komplexen Demonstrationsbauteils in Form eines orthodontischen Brackets wurde der Nachweis erbracht, dass sich der Metallpulverspritzguss eignet, um filigrane, komplex geformte Bauteile aus NiTi mit definierten Formgedächtniseigenschaften reproduzierbar zu fertigen. Hierzu wurde der bei der Pulververdüsung anfallende Feinanteil ( $< 25 \mu\text{m}$ ) verwendet. Bei der pulvermetallurgischen Prozesskette war die unvermeidbare Aufnahme von O und C zu berücksichtigen, die eine Verschiebung der Phasenumwandlungstemperaturen verursacht und damit zu einem abweichenden Betriebspunkt der Formgedächtnislegierung führt. Verantwortlich dafür ist ein verändertes Ni:Ti-Verhältnis in der Werkstoffmatrix, das durch die Bildung Ti-reicher Karbide und Oxide entsteht. Um bei den orthodontischen Brackets pseudoelastisches Werkstoffverhalten bei Körpertemperatur ( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zu gewährleisten, musste die Aufnahme der C- und O-Verunreinigungen während der gesamten Prozesskette kontrolliert werden. Insbesondere der Sauerstoffgehalt stieg während der Verarbeitung vom Ingot (0,015 wt.%) über das Pulver (0,087 wt.%, Charge NiTi-04) bis zum gesinterten Bauteil (0,12 wt.%) deutlich an. Der Eintrag an Kohlestoff ist ebenfalls signifikant (Ingot: 0,03 wt.%, Pulver: 0,04 wt.%, gesintertes Bauteil: 0,05 wt.%). Auch durch die Ausscheidung von  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  während des Abkühlvorgangs von Prozesstemperatur verändert sich das Ni:Ti-Verhältnis und somit der Betriebspunkt der Formgedächtnislegierung.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss jedes Prozessschrittes auf die Phasenumwandlungstemperaturen der Legierung untersucht. Es wurde demonstriert, dass eine Justierung der Umwandlungstemperaturen über zusätzliche Wärmebehandlungen möglich ist. Durch die gezielte Ausscheidung der Ti-reichen Phase  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  konnten Schwankungen im Ni:Ti-Verhältnis der Ausgangspulver oder in der Prozessführung ausgeglichen werden. Die für die Pseudoelastizität ausschlaggebende  $A_F$ -Temperatur wurde auf diese Weise dem Zielwert von  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Abweichung von nur  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  angenähert.

Ein weiterer Ansatz für die exakte Einstellung des Formgedächtniseffekts war die Zugabe von Ni- bzw. Ti-Elementpulver zum vorlegierten NiTi-Pulver. Es wurde gezeigt, dass sich mit

dieser Methode die Phasenumwandlungstemperaturen gezielt verschieben lassen, wenn das Ni:Ti-Verhältnis des Ausgangspulvers bekannt ist. Im Falle der Ni-Zugabe verbesserte sich zusätzlich die Sinterfähigkeit des Materials, wodurch die beim drucklosen Sintern vorliegende Restporosität von 8 % auf 2 % gesenkt werden konnte. Die Methode hat hohes Potenzial, um nahezu dichte Bauteile mit entsprechend verbesserten mechanischen Eigenschaften zu fertigen, eine homogene Verteilung des zulegierten Elementpulvers ist jedoch zu gewährleisten.

### ***Herstellung von kavitationsresistenten NiTi-Schichten über Niederdruckplasmaspritzen***

NiTi ist ein aussichtsreiches Material für die Herstellung kavitationsresistenter Verschleißschichten. Das thermische Spritzen stellt eine sehr gute Methode für das Auftragen solcher Schichten auf kavitationsexponierte Bauteile dar.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren des Niederdruckplasmaspritzens (LPPS) angewendet, um kavitationsbeständige NiTi-Schichten auf austenitischen Stahl-Substraten (1.4301) in Dicken einiger 100  $\mu\text{m}$  abzuscheiden. Dazu wurde der Grobanteil des bei der Pulververdüsung anfallenden Pulvers genutzt. Die Herstellung verschleißbeständiger Schichten ist beispielsweise für die Beschichtung von Pumpenkomponenten oder für das Auftragen eines Verschleißschutzes auf exponierte Bereiche an Turbinenschaufeln, die in Wasserkraftwerken angewendet werden, interessant. Zwei verschiedene LPPS-Parametersätze wurden für die Spritzversuche verwendet, die sich in der Plasmaleistung unterschieden (50 kW vs. 45 kW). In der anschließenden DSC-Charakterisierung der Proben deuteten breite Umwandlungspeaks im Zustand „as sprayed“ auf eine Ausscheidung von  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  während des Abkühlprozesses in Kombination mit einem inhomogenen Ni:Ti-Verhältnis in der Schicht hin. Zur besseren Beurteilung des Gefügestands wurde als Referenz eine plasmagespritzte Schicht einer Homogenisierungsglühung (1250 °C, 10h) mit anschließender Lösungsglühung (950 °C, 1h, Abschrecken in Eiswasser) unterzogen. Wie erwartet ergaben sich deutlicher ausgeprägte Peaks und eine Verschiebung der Phasenumwandlungstemperaturen, hervorgerufen durch Homogenisierungsvorgänge im Gefüge und eine unterdrückte  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ -Phase. Im realen Anwendungsfall ist eine solche Wärmebehandlung jedoch nicht praktikabel. Deshalb wurden alle von Projektpartnern der Universität Bochum durchgeführten Tests zur Untersuchung der Kavitationsbeständigkeit an Schichten „as sprayed“ durchgeführt.

Für die Erzeugung der Kavitation wurde das oszillierende akustische Feld einer Ultraschallsonotrode eingesetzt. Im Vergleich zu konventionellem Verschleißschutzmaterial auf Fe-Basis (UTP 730) konnte eine signifikante Steigerung der Kavitationsresistenz beobachtet werden (Masseverlust UTP 730: 3,0 mg, Masseverlust NiTi: 0,2 mg, beide gemessen an Bulk-Material nach 33 h Kavitationsangriff). In den gespritzten NiTi-Schichten wurde nach einer Testdauer von 33 h eine Stabilisierung des Martensits durch die Kavitationsbelastung nachgewiesen. Bei der zyklischen Phasenumwandlung vom Austenit in den Martensit und zurück wird durch einen unvermeidbaren geringen Anteil plastischer Verformung die martensitische Phase gefestigt. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die gute Kavitationsbeständigkeit der Legierung auf Energiedissipation, verursacht durch den pseudoelastischen Formgedäch-

niseffekt, zurückgeführt werden kann. Es wurde weiterhin gezeigt, dass der Kavitationsangriff in der NiTi-Schicht bevorzugt an schon vorhandenen, bereits beim Spritzprozess eingebrachten Defekten wie z.B. Poren ansetzt. Ungeschädigte glatte Oberflächen hielten der Belastung deutlich länger stand. Die Ergebnisse der Kavitationsprüfung ließen eine klare Abhängigkeit von Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit erkennen. Mindestens 800 µm dicke Schichten mit polierter Oberfläche zeigten die beste Kavitationsresistenz. Weiterhin führte eine hohe Plasmaleistung und damit gekoppelt eine niedrige Porosität sowie bei Prüftemperatur vollständig ausgeprägtes pseudoelastisches Verhalten zu einer signifikanten Verbesserung des Kavitationsschutzes.

Wenn durch Beschichtungen mit dem Werkstoff NiTi verlängerte Standzeiten und damit verbunden reduzierte Wartungskosten bei den entsprechenden Bauteilen erzielt werden können, ist das vorgestellte Verfahren trotz der hohen Herstellungs- und Materialkosten wirtschaftlich von großem Interesse.

### ***Heißostatisches Pressen von NiTi-X-Legierungen (X = Nb, Ag, W)***

Ternäre NiTi-X-Legierungen (X = Nb, Ag, W) wurden aus vorlegiertem NiTi-Pulver unter Zugabe von Nb-, Ag- und W-Elementpulvern über heißostatisches Pressen (1065 °C, 100 MPa, 3h) hergestellt. Als Referenzmaterial wurde binäres Ni<sub>50,8</sub>Ti<sub>49,2</sub>-Pulver verwendet. Die genannten Legierungen wurden hinsichtlich ihrer Eignung für pulvermetallurgisch hergestellte Klemmhülsen untersucht. Schmelzmetallurgisch hergestelltes NiTi-Nb hat sich für diese Anwendung bereits etabliert. Eine pulvermetallurgische Herstellung, z.B. über die endkonturnahe Fertigung aus heißostatisch gepressten NiTi-Nb-Legierungen in Rohrgeometrie, ist aus wirtschaftlicher Sicht wegen der Reduzierung verschleißintensiver Bearbeitungsschritte der schwer spanbaren Legierung interessant. Untersuchungen der Mikrostruktur zeigten ein komplexes Diffusionsverhalten, das die Einstellung kontrollierter Phasenumwandlungstemperaturen und Formgedächtniseffekte erschwerte. An Klemmhülsenprototypen wurde nachgewiesen, dass die pulvermetallurgische Herstellung von Klemmelementen aus den Legierungen NiTi-3Nb und NiTi-9Nb grundsätzlich möglich ist.

DSC-Analysen offenbarten einen unerwarteten Anstieg der Phasenumwandlungstemperaturen, wenn Nb-Pulver in Anteilen von 3-5 at.% zum vorlegierten NiTi-Pulver zugegeben wurde (NiTi-Referenz:  $A_p = 38$  °C, NiTi-3Nb:  $A_p = 54$  °C, NiTi-5Nb:  $A_p = 47$  °C). Als wahrscheinliche Ursache für diesen Anstieg bei niedrigen Nb-Gehalten, der bei schmelzmetallurgischen NiTi-Nb-Legierungen in dieser Form in der Literatur nicht beschrieben wird, konnte die Ausscheidung einer zusätzlichen (Ni,Nb)<sub>3</sub>Ti-Phase identifiziert werden. Sie tritt während der pulvermetallurgischen Prozessführung aufgrund der langen Haltezeiten bei hohen Temperaturen auf und entzieht der NiTi-Matrix Nickel, was zu steigenden Phasenumwandlungstemperaturen führt. Bei höheren Nb-Gehalten (7-9 at.%) kam es aufgrund der Entstehung einer Ti-reichen Nb-Phase zu dem aus der Literatur für schmelzmetallurgische Legierungen bekannten Absinken der Umwandlungstemperaturen (NiTi-7Nb:  $A_p = 36$  °C, NiTi-9Nb:  $A_p = 15$  °C).

Die für die Klemmhülsenanwendung geforderte Aufweitung der Temperaturhysterese, die ausreichende Klemmkräfte auch bei niedrigen Anwendungstemperaturen und hohe  $A_S$ -Temperaturen ermöglicht, konnte bestätigt werden. Sie beruht hauptsächlich auf der Vordeformation des Werkstoffs im martensitischen Zustand. Die Nb-Phase wird dabei plastisch verformt und behindert während des Aufheizvorgangs die Rücktransformation in den Austenit, wodurch die  $A_S$ -Temperatur steigt.

Aufgrund der komplexen Diffusions- und Phasenbildungsprozesse bei der NiTi-Nb-Legierung und des damit nur schwer zu kontrollierenden Formgedächtniseffekts, wurden zwei weitere potenzielle NiTi-X-Legierungen mit  $X = Ag$  und  $W$  für die Anwendung als Klemmhülsenwerkstoff untersucht. Die Systeme NiTi-3Ag, NiTi-9Ag, NiTi-3W und NiTi-9W wurden dafür durch heißisostatisches Pressen hergestellt. Sowohl Ag als auch W weisen nahezu keine Löslichkeit in der NiTi-Matrix auf. Die Zugabe dieser Elemente zum vorlegierten NiTi-Pulver resultierte in sinkenden Phasenumwandlungstemperaturen, die mit zunehmendem Gehalt des dritten Elements weiter abnahmen. Es wird vermutet, dass die Ag- und W-Partikel die martensitische Transformationsfront behindern und dadurch eine stärkere Unterkühlung für die Phasenumwandlung benötigt wurde. Zu einer für die Klemmhülsenanwendung geforderten Hystereserweiterung kam es jedoch nicht. Messungen der Mikrohärtigkeit deuteten darauf hin, dass die Fließgrenze von Ag im Gegensatz zu Nb zu niedrig war, um die austenitische Transformation ausreichend zu behindern. Die Fließgrenze von W hingegen liegt so hoch, dass keine Verformung der Partikel beim Aufweitprozess der Klemmringe stattfand.

Die mechanischen Eigenschaften der NiTi-Nb-, NiTi-Ag- und NiTi-W-Legierungen wurden anhand von Zugversuchen charakterisiert. Bruchdehnungen von 42 % (NiTi-3Nb) und 31 % (NiTi-3Ag), beide Legierungen geprüft im martensitischen Temperaturbereich, wiesen auf eine sehr gute Bindung der Elementpartikel in der NiTi-Matrix hin. Bruchflächenanalysen bestätigten diesen Sachverhalt. Die W-Partikel lagen hingegen aufgrund des hohen Schmelzpunktes nahezu unverändert in der NiTi-Matrix vor und wiesen keinen Verbund mit der NiTi-Matrix auf. Dementsprechend wurden deutlich verringerte Bruchdehnungen im Zugversuch erreicht (NiTi-3W: 21 %, NiTi-W: 16 %).

Die Legierung NiTi-Ag ist aufgrund der antibakteriellen Wirkung von Ag-Ionen, die aus der Silberphase freigesetzt werden, für medizinische Implantatanwendungen von großem Interesse. Bei einer derartigen Anwendung ist die Verträglichkeit für körpereigene Zellen ein Indiz für die Biokompatibilität. Ein Nachweis der Biokompatibilität wurde für die Legierung NiTi-9Ag anhand von Zellkulturversuchen erbracht. Die antibakterielle Wirkung der in der NiTi-Matrix eingebetteten Silberpartikel wurde anhand von Keimtests mit dem Bakterium *Staphylococcus aureus* demonstriert. Für die Erzielung eines homogenen Schutzes der gesamten Probenoberfläche besteht jedoch noch Optimierungsbedarf.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Pulvermetallurgie als eine vielversprechende Verfahrenstechnik für die Herstellung von NiTi-Bauteilen mit definiertem Formgedächtniseffekt vorgestellt. Gängige Herstellungsrouten wie der Metallpulverspritzguss, Heißisostatisches

Pressen oder Niederdruckplasmaspritzen wurden inzwischen ausreichend untersucht, um einen Transfer der Erkenntnisse auf industrielle Anwendungen durchzuführen. In dieser Hinsicht liegt es nun in der Hand der Firmen, das Wissen aufzugreifen und für die Herstellung innovativer Produkte einzusetzen.

## 7 Literatur

- [1] C. M. Otsuka, *Shape memory materials*: Cambridge University Press, 1998
- [2] E. Scheil, "Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in Eisen-Nickellegierungen unter Belastung," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 207, pp. 21-40, 1932
- [3] K. Uchino, "Shape memory ceramics," in *Shape Memory Materials*, ed: Cambridge University Press, 1998
- [4] G. R. P. Purdy, J. Gordon, "A study of the Titanium-Nickel System between  $Ti_2Ni$  and  $TiNi$ ," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 221, pp. 636-639, 1961
- [5] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley, "Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition  $TiNi$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, pp. 1475-1477, 1963
- [6] H. Kato, T. Koyari, S. Miura, K. Isonishi, and M. Tokizane, "Shape memory characteristics in powder metallurgy  $TiNi$  alloys," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 24, pp. 2335-2340, 12// 1990
- [7] H. Kato, T. Koyari, M. Tokizane, and S. Miura, "Stress-strain behavior and shape memory effect in powder metallurgy  $TiNi$  alloys," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 42, pp. 1351-1358, 4// 1994
- [8] T. W. Duerig, "Ni-Ti alloys by powder metallurgical methods," in *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies SMST94*, Pacific Grove, 1994, pp. 31-42
- [9] K. Johansen, H. Voggenreiter, and G. Eggeler, "On the effect of  $TiC$  particles on the tensile properties and on the intrinsic two way effect of  $NiTi$  shape memory alloys produced by powder metallurgy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 273-275, pp. 410-414, 12/15/ 1999
- [10] Y. Y. Zhao, T. Fung, L. P. Zhang, and F. L. Zhang, "Lost carbonate sintering process for manufacturing metal foams," *Scripta Materialia*, vol. 52, pp. 295-298, 2// 2005
- [11] W. A. Johnson, J. A. Domingue, and S. H. Reichman, "P/M Processing and characterization of controlled transformation temperature  $NiTi$ ," *J.Phys.Colloques*, vol. 43, pp. 285-290, 1982
- [12] M. Igharo and J. V. Wood, "Consolidation of Rapidly Solidified  $Ti-Ni$  Intermetallics," *Powder Metallurgy*, vol. 29, pp. 37-41, 1986
- [13] D. Mari and D. C. Dunand, " $NiTi$  and  $NiTi-TiC$  composites: Part 1. transformation and thermal cycling behavior," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26, pp. 2833-2847, 1995/11/01 1995
- [14] P. Imgrund, A. Rota, H. Schmidt, and G. Capretti, " $\mu$ -MIM: Making the most of  $NiTi$ ," *Metal Powder Report*, vol. 63, pp. 21-24, 5// 2008
- [15] L. Krone, E. Schüller, M. Bram, O. Hamed, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Mechanical behaviour of  $NiTi$  parts prepared by powder metallurgical methods," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 378, pp. 185-190, 7/25/ 2004

- 
- [16] J. Mentz, M. Bram, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Improvement of mechanical properties of powdermetallurgical NiTi Shape Memory Alloys," *Adv Eng Mater*, vol. 8, pp. 247-252, 2006
- [17] J. Mentz, M. Bram, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Influence of heat treatments on the mechanical properties of high-quality Ni-rich NiTi produced by powder metallurgical methods," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 481-482, pp. 630-634, 2008
- [18] L. Krone, J. Mentz, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver, M. Wagner, *et al.*, "The Potential of Powder Metallurgy for the Fabrication of Biomaterials on the Basis of Nickel-Titanium: A Case Study with a Staple Showing Shape Memory Behaviour," *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, pp. 613-619, 2005
- [19] C. Greulich, J. Diendorf, T. Simon, G. Eggeler, M. Eppele, and M. Köller, "Uptake and intracellular distribution of silver nanoparticles in human mesenchymal stem cells," *Acta Biomaterialia*, vol. 7, pp. 347-354, 2011
- [20] M. F. Wilfried J. Elspass, *Aktive Funktionsbauweisen: Eine Einführung in die Strukturonik*: Springer-Verlag Berlin, 1998
- [21] Muhr.G and Kneissl.C, "Einfluss der Trainingsbehandlung auf die Ermüdung von Ni-Ti- Formgedächtnislegierungen," *Metall*, vol. 51, pp. 548-553, 1997
- [22] R. J. Meyer, "Computersimulationen martensitischer Phasenübergänge in Eisen-Nickel- und Nickel-Aluminium-Legierungen," Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg, 1998
- [23] E. Hornbogen and N. Jost, *The martensitic transformation in science and technology*: DGM Informationsgesellschaft, 1989
- [24] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*: Cambridge University Press, 1998.
- [25] O. H. Massalski TB, Subramanian PR, Kacprzak L, *Binary Alloy Phase Diagrams*: ASM International, 1996
- [26] P. Nash and A. International, *Phase diagrams of binary nickel alloys*: ASM International, 1991
- [27] J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, and G. Eggeler, "Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations," *Acta Materialia*, vol. 50, pp. 4255-4274, 2002
- [28] K. Otsuka and X. B. Ren, "Recent developments in the research of shape memory alloys," *Intermetallics*, vol. 7, pp. 511-528, May 1999
- [29] E. Hornbogen and M. Thumann, *Die martensitische Phasenumwandlung und deren werkstofftechnische Anwendungen*. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1986
- [30] K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys," *Progress in Materials Science*, vol. 50, pp. 511-678, 7// 2005
- [31] K. Gall, H. Schitoglu, Y. Chumlyakov, I. Kireeva, and H. Maier, "The influence of aging on critical transformation stress levels and martensite start temperatures in NiTi: Part 2: Discussions of experimental results," *Eng Mater Technol*, vol. 121, pp. 28-37, 1999

- 
- [32] J. Frenzel, E. P. George, A. Dlouhy, C. Somsen, M. F. X. Wagner, and G. Eggeler, "Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys," *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 3444-3458, 2010
- [33] W. Tang, B. Sundman, R. Sandström, and C. Qiu, "New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti-Ni system," *Acta Materialia*, vol. 47, pp. 3457-3468, 9/29/ 1999
- [34] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, *et al.*, "A comparative study of elastic constants of Ti-Ni-based alloys prior to martensitic transformation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 312, pp. 196-206, 8/15/ 2001
- [35] A. Antonin, J. Khalil-Allafi, and G. Eggeler, "Multi-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys - an in-situ transmission electron microscopy investigation," *J Biomed Mat Res* vol. 19, pp. 699-713, 2003
- [36] G. Fan, W. Chen, S. Yang, J. Zhu, X. Ren, and K. Otsuka, "Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys," *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 4351-4362, 8/16/ 2004
- [37] M. Kaack, "Elastische Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnis-Legierungen," Dissertation, Bochum, 2002
- [38] L. C. Zhao, T. W. Duerig, S. Justi, K. N. Melton, J. L. Proft, W. Yu, *et al.*, "The study of niobium-rich precipitates in a Ni · Ti · Nb shape memory alloy," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 24, pp. 221-225, 1990
- [39] M. Bram, M. Bitzer, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Reproducibility Study of NiTi Parts Made by Metal Injection Molding," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 21, pp. 2701-2712, 2012/12/01 2012
- [40] G. F. Bastin and G. D. Rieck, "Diffusion in the titanium-nickel system: I. occurrence and growth of the various intermetallic compounds," *Metallurgical Transactions*, vol. 5, pp. 1817-1826, 1974/08/01 1974
- [41] M. Nishida, C. M. Wayman, and T. Honma, "Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys," *Metallurgical Transactions A*, vol. 17, pp. 1505-1515, 1986/09/01 1986
- [42] T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu, and K. Otsuka, "Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at% Ni shape memory alloy," *Trans Japan Institute of Metals*, vol. 27, pp. 731-740, 1986
- [43] T. Saburi, "Ti-Ni shape memory alloys," in *Shape memory materials*, ed Cambridge: University Press, 1998
- [44] Y. Shugo, "Effects of Heat Treatment and oxygen on martensitic transformation temperature in near equiatomic Ti-Pd alloys," *Materials Science Forum* vol. 56-58, pp. 631-636, 1990
- [45] E. R. Stover and J. Wulff, "The Nickel-Titanium-Carbon System " *Trans.AIME*, vol. 16, pp. 127-136, 1959
- [46] M. Nishida, C. M. Wayman, and T. Honma, "Precipitation process in near-equiatomic TiNi shape memory alloys," *Metall Trans A*, vol. 17, pp. 1505-1515, 1986
- [47] C. M. Jackson, H. J. Wagner, and R. J. Wasilesky, "55-Nitinol – The alloy with a memory: Its physical metallurgy, properties and applications," presented at the Nasa publication SP-5110, Washington D.C., USA, 1972

- 
- [48] A. Oller, F. Barcelo, J. L. Bechade, J. C. Brachet, E. Lefevre, and G. Guenin, "Effects of impurities content (oxygen, carbon, nitrogen) on microstructure and phase transformation temperatures of near equiatomic TiNi shape memory alloys," *J de Phys* pp. 143-148, 1997
- [49] Y. Shugo, S. Hanada, and T. Honma, "Effect of oxygen content on the martensite transformation and determination of defect structure in TiNi alloys," *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University*, vol. 41, pp. 23-34, 1985
- [50] J. Frenzel, Z. Zhang, K. Neuking, and G. Eggeler, "High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 385, pp. 214-223, 12/28/ 2004
- [51] D. E. Hodgson, 1990
- [52] V. Petzold, *Formgedächtnistechnik - Tiefbohren und Mikrofräsen von NiTi*: Vulkan-Verl.
- [53] Y. Fu, H. Du, W. Huang, S. Zhang, and M. Hu, "TiNi-based thin films in MEMS applications: a review," *Sensors and Actuators*, pp. 214-223, 2004
- [54] D. Stöckel, "Shape-memory alloys prompt new actuator designs," *Advanced Materials & Processes*, vol. 4, pp. 33-38, 1990
- [55] Y. Oshida, R. C. Sachdeva, and S. Miyazaki, "Microanalytical characterization and surface modification of TiNi orthodontic archwires," *Biomed Mater Eng*, vol. 2, pp. 51-69, 1992
- [56] L. H. Yahia, "Shape Memory Implants," 2000
- [57] I. Martynova, V. Skorohod, S. Solonin, and S. Goncharuk, "Shape memory and superelasticity behavior of porous Ti-Ni material," *J de Phys*, vol. 1, pp. 421-462, 1991
- [58] V. I. Itin, V. E. Gyunter, S. A. Shabalovskaya, and R. L. C. Sachdeva, "Mechanical properties and shape memory of porous nitinol," *Materials Characterization*, vol. 32, pp. 179-187, 4// 1994
- [59] S. J. Simske and R. L. C. Sachdeva, "Cranial bone apposition and ingrowth in a porous nickel-titanium implant," *J Biomed Mat Res* vol. 29, pp. 527-533, 1995
- [60] S. Kujala, J. Ryhänen, A. Danilov, and J. Tuukkanen, "Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute," *Biomaterials*, vol. 24, pp. 4691-4697, 11// 2003
- [61] "Case studies highlight global success of metal and ceramic injection moulding," presented at the Powder Injection Moulding Int 2010, 2010
- [62] C. S. Zhang, L. C. Zhao, T. W. Duerig, and C. M. Wayman, "Effects of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a Ni<sub>47</sub>Ti<sub>44</sub>Nb<sub>9</sub> alloy," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 24, pp. 1807-1812, 1990
- [63] A. Bansiddhi and D. C. Dunand, "Shape-memory NiTi-Nb foams," *Journal of Materials Research*, vol. 24, pp. 2107-2117, Jun 2009
- [64] X. Zhao, X. Yan, Y. Yang, and H. Xu, "Wide hysteresis NiTi(Nb) shape memory alloys with low Nb content" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438-440, pp. 575-578, 11/25/ 2006

- [65] T. Wu and M. H. Wu, "NiTiNb Plugs for Sealing High Pressure Fuel Passages in Fuel Injector Applications," presented at the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST 2000), Pacific Grove, CA, USA, 2000
- [66] N. Rauhut, "Beschichtungen aus NiTi als Kavitationsschutz," presented at the Vortrag, Kavitationskolloquium, Bochum, 24.10.2011, 2011
- [67] K. Bärbel, "Kavitationsschaden an einem Pumpenlaufrad "
- [68] F. T. Cheng, C. T. Kwok, and H. C. Man, "Cavitation erosion resistance of stainless steel laser-clad with WC-reinforced MMC," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 969-974, 12// 2002
- [69] DIN8555
- [70] R. H. Richman, A. S. Rao, and D. E. Hodgson, "Cavitation erosion of two NiTi alloys," *Wear*, vol. 157, pp. 401-407, 9/15/ 1992
- [71] R. H. Richman, A. S. Rao, and D. Kung, "Cavitation erosion of NiTi explosively welded to steel," *Wear*, vol. 181-183, Part 1, pp. 80-85, 2// 1995
- [72] J. Stella, E. Schüller, C. Heßing, O. A. Hamed, M. Pohl, and D. Stöver, "Cavitation erosion of plasma-sprayed NiTi coatings," *Wear*, vol. 260, pp. 1020-1027, 5/31/ 2006.
- [73] A. P. Jardine, Y. Field, H. Herman, D. R. Marantz, and K. A. Kowalsky, "Processing and properties of arc-sprayed shape memory effect NiTi," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 24, pp. 2390-2396, 12// 1990
- [74] G. Mauer, R. Vaßen, and D. Stöver, "Controlling the oxygen contents in vacuum plasma sprayed metal alloy coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 4796-4799, 2006
- [75] M. Igharo and J. V. Wood, "Compaction and Sintering Phenomena in Titanium-Nickel Shape Memory Alloys," *Powder Metall.*, vol. 28, pp. 131-139, 1985
- [76] B. Bertheville, "Powder metallurgical processing of ternary Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>-xZr alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 398, pp. 94-99, 8/2/ 2005
- [77] B. Y. Li, L. J. Rong, Y. Y. Li, and V. E. Gjunter, "Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 3895-3904, 9/25/ 2000
- [78] D. S. Li, Y. P. Zhang, G. Eggeler, and X. P. Zhang, "High porosity and high-strength porous NiTi shape memory alloys with controllable pore characteristics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, pp. L1-L5, 2/20/ 2009
- [79] Y. P. Zhang, B. Yuan, M. Q. Zeng, C. Y. Chung, and X. P. Zhang, "High porosity and large pore size shape memory alloys fabricated by using pore-forming agent (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) and capsule-free hot isostatic pressing," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 192-193, pp. 439-442, 10/1/ 2007
- [80] M. Bram, A. Ahmad-Khanlou, A. Heckmann, B. Fuchs, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 337, pp. 254-263, 11/25/ 2002
- [81] S. L. Zhu, X. J. Yang, F. Hu, S. H. Deng, and Z. D. Cui, "Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering," *Materials Letters*, vol. 58, pp. 2369-2373, 7// 2004

- 
- [82] M. Bitzer, M. Bram, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Phase Transformation Behavior of Hot Isostatically Pressed NiTi-X (X = Ag, Nb, W) Alloys for Functional Engineering Applications," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 21, pp. 2535-2545, 2012/12/01 2012
- [83] W. Schatt, *Pulvermetallurgie. Sinter- und Verbundwerkstoffe*: Springer Verlag Berlin, 1988
- [84] H. Salmang and H. Scholze, *Keramik*: Springer Verlag Berlin, 2007
- [85] R. German and A. Bose, *Powder Injection Moulding of metals and ceramics*. New Jersey: Metal Powder Industry Federation, Princeton, 1997
- [86] G. F. Bastin and G. D. Rieck, "Diffusion in the Titanium-Nickel System: Occurrence and growth of various intermetallic compounds," *Metall. Trans.*, vol. 5, pp. 1817-1826, 1997
- [87] H. Mehrer, "Diffusion in Binary Intermetallics, Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-controlled Processes," ed: Springer Verlag, Berlin, 2007, pp. 341-369
- [88] L. d. Physik. Heidelberg Spektrum akademischer Verlag, 2000.
- [89] W. Schatt, *Pulvermetallurgie: Technologie und Werkstoffe*: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [90] [www.arburg.de](http://www.arburg.de)
- [91] M. Köhl, "Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen," Dissertation, Ruhr- Universität Bochum, Bochum, 2009
- [92] H. Meier, C. Haberland, J. Frenzel, and R. Zarnetta, "Selective Lasermelting of NiTi shape memory alloys," *Innovative Developments in Design and Manufacturing - Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*, vol. 233-238, 2010
- [93] H. Meier and C. Haberland, "Experimental studies on selective laser melting of metallic parts," *Materialwiss Werkstofftech*, vol. 39, pp. 665-670, 2008
- [94] T. Bormann, R. Schumacher, B. Müller, M. Mertmann, and M. de Wild, "Properties of NiTi-structures fabricated by selective laser melting," in *3rd European conference for clinical nanomedicine, Poster*, Basel, 2010
- [95] A. Hospach, "Untersuchung zum Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF) Prozess," Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2012
- [96] G. Mauer, R. Vaßen, and D. Stöver, "thin and Dense Ceramic Coatings by Plasma Spraying at very low pressure," in *International Thermal Spray Conference*, Las Vegas, 2009
- [97] N. Singh, M. Razafinimanana, and A. Gleizes, "The effect of pressure on a plasma plume: temperature and electron density measurements," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, pp. 2921-2928, 1998
- [98] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, and T. Wenz, *Moderne Beschichtungsverfahren*: Wiley-VCH-Verlag, 2005
- [99] L. Krone, "Metal Injection Moulding (MIM) von NiTi Bauteilen mit Formgedächtniseigenschaften," Dissertation, Ruhr- Universität Bochum, Bochum, 2005

- [100] J. Mentz, J. Frenzel, M. F. X. Wagner, K. Neuking, G. Eggeler, H. P. Buchkremer, *et al.*, "Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 491, pp. 270-278, 2008
- [101] A. P. Cysne Barbosa, "Development of the 2-Component-Injection Moulding for Metal Powders," Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2012 [102]
- [103] S. K. T. GmbH
- [104] [www.polymim.de/uploads/media/2012\\_PolyMIM\\_allg\\_de.pdf](http://www.polymim.de/uploads/media/2012_PolyMIM_allg_de.pdf)
- [105] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 275, pp. 177-182, 7/1/ 2004
- [106] D. E. Aslanis and W. van Moorlehem, "Powder production of Nitinol," in *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technology SMST03*, 2003
- [107] H. Kyogoku, A. Terayama, and S. Komatsu, "Fabrication of Ni-Ti alloy powder by mechanical alloying and its shape memory characteristics," in *Powder Metallurgy World Conference PM 2004*, Wien, 2004
- [108] C. L. Chu, S. K. Wu, and Y. C. Yen, "Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 216, pp. 193-200, 10/15/ 1996
- [109] D. Bogdanski, M. Köller, D. Müller, G. Muhr, M. Bram, H. P. Buchkremer, *et al.*, "Easy assessment of the biocompatibility of Ni-Ti alloys by in vitro cell culture experiments on a functionally graded Ni-NiTi-Ti material," *Biomaterials*, vol. 23, pp. 4549-4555, 12// 2002
- [110] E. Baril, "Titanium and titanium alloy Powder Injection Moulding: Matching application requirements," *Powder Injection Moulding International*, vol. 4, pp. 22-32, 2010
- [111] M. Cieřlik, K. Engvall, J. Pan, and A. Kotarba, "Silane-parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 296-301, 1// 2011
- [112] G. K. Triantafyllidis, A. V. Kazantzis, and K. T. Karageorgiou, "Premature fracture of a stainless steel 316L orthopaedic plate implant by alternative episodes of fatigue and cleavage decoherence," *Engineering Failure Analysis*, vol. 14, pp. 1346-1350, 10// 2007
- [113] F. P. T. Bowden, "The friction and lubrication of solids," *Oxford University Press*, 2001
- [114] "Spanlose Alternative- Peket: Endbearbeitung von Spritzgussteilen aus Stahl- und Wolframlegierungen," *Fertigung*, 2006
- [115] <http://www.internetchemie.info/chemiewiki/index.php?title=Atomradien>
- [116] M. Bitzer, N. Rauhut, M. Bram, G. Mauer, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *et al.*, "Cavitation resistant NiTi coatings with pseudoelastic properties produced by Low Pressure Plasma Spraying (LPPS)," in *Euro PM 2012*, Basel, 2012
- [117] A. Krella, "The influence of TiN coatings properties on cavitation erosion resistance," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 263-270, 10/25/ 2009

- 
- [118] [www.ultraschallreinigen.ch](http://www.ultraschallreinigen.ch)
- [119] D. S. Grummon, J. A. Shaw, and J. Foltz, "Fabrication of Cellular Shape Memory Alloy Materials by Reactive Eutectic Brazing using Niobium," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 438, pp. 1113-1118, 2006
- [120] W. Siegert, K. Neuking, M. Mertmann, and G. Eggeler, "Influence of Nb content and processing conditions on microstructure and functional properties of NiTiNb shape-memory alloys," in *Shape Memory Materials and Its Applications*. vol. 394-3, Y. Y. Chu and L. C. Zhao, Eds., ed Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2001, pp. 361-364
- [121] M. H. W. T. Wu, "NiTiNb Plugs for Sealing High Pressure Fuel Passages in Fuel Injector Applications," in *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies SMST 2000*, Pacific Grove, Ca, USA, 2000, pp. 235-240
- [122] M. Bitzer, M. Bram, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Hot isostatic pressing of NiTi-X (X=Ag, Nb, W) alloys for functional engineering applications," presented at the EURO PM 2011, Barcelona, 2011
- [123] J. Di, L. Wen-Xi, D. Zhr-zhong, H. Ming, and W. De-fa, "Influence on Phase Composite and Mechanical Properties of Ni47Ti44Nb9 Alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 13, pp. 917-921, 2003
- [124] J. Frenzel, "Werkstoffkundliche Untersuchungen zur schmelzmetallurgischen Herstellung von Ni-reichen NiTi-Formgedächtnislegierungen," Dissertation, Bochum, 2005
- [125] T. W. Duerig and K. N. Melton, "Wide Hysteresis NiTiNb Alloys," in *The Martensitic transformation in Science and Technology*, E. Hornbogen and N. Jost, Eds., ed Oberursel: DGM Informationsgesellschaft 1989, pp. 191-198
- [126] M. Piao, K. Otsuka, S. Miyazaki, and H. Horikawa, "Mechanism of the AS Temperature Increase by predeformation in thermoelastic alloys," *Mater. Trans. JIM*, vol. 10, pp. 919-929, 1993
- [127] S. F. Hsieh, S. K. Wu, H. C. Lin, and C. H. Yang, "Transformation sequence and second phases in ternary Ti-Ni-W shape memory alloys with less than 2 at.% W," *J Alloys Compd*, vol. 387, pp. 7-7, 01/25 2005
- [128] P. J. S. Buenconsejo, R. Zarnetta, and A. Ludwig, "The effects of grain size on the phase transformation properties of annealed (Ti/Ni/W) shape memory alloy multilayers," *Scripta Materialia*, vol. 64, pp. 1047-1050, 6// 2011
- [129] C. Zamponi, M. Wuttig, and E. Quandt, "Ni-Ti-Ag shape memory thin films," *Scripta Materialia*, vol. 56, pp. 1075-1077, 6// 2007
- [130] <http://jmmedical.com/resources/221/Nitinol-Technical-Properties.html>
- [131] [www.goodfellow.com/E/Niobium.html](http://www.goodfellow.com/E/Niobium.html)
- [132] [www.goodfellow.com/E/Silver.html](http://www.goodfellow.com/E/Silver.html)
- [133] [www.goodfellow.com/E/tungsten.html](http://www.goodfellow.com/E/tungsten.html)
- [134] <http://de.wikipedia.org/wiki/Wolfram>
- [135] C. Bourauel, W. Scharold, A. Jäger, and T. Eliades, "Fatigue failure of as-received and retrieved NiTi orthodontic archwires," *Dental Materials*, vol. 24, pp. 1095-1101, 8// 2008

- [136] X. Li, J. Wang, E.-h. Han, and W. Ke, "Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, pp. 807-815, 9// 2007
- [137] M. Frotscher, P. Nörtershäuser, C. Somsen, K. Neuking, R. Böckmann, and G. Eggeler, "Microstructure and structural fatigue of ultra-fine grained NiTi-stents," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 503, pp. 96-98, 3/15/ 2009
- [138] J. H. Kim, S. J. Choi, J. W. Choi, S. J. Shin, K. M. Lee, K. J. Lee, *et al.*, "S1494: Fully Covered, Retrievable Self-Expanding Metal Stents (Niti-S) in Palliation of Malignant Dysphagia Long-Term Results of a Prospective Study (10 Years)," *Gastrointestinal Endoscopy*, vol. 71, pp. AB176-AB177, 4// 2010
- [139] K. Y. Yang, J. K. Ryu, J. K. Seo, S. M. Woo, J. K. Park, Y.-T. Kim, *et al.*, "A comparison of the Niti-D biliary uncovered stent and the uncovered Wallstent in malignant biliary obstruction," *Gastrointestinal Endoscopy*, vol. 70, pp. 45-51, 7// 2009
- [140] Z. A. Kanafani and V. G. Fowler Jr, "Staphylococcus aureus Infections: New Challenges from an Old Pathogen," *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, vol. 24, pp. 182-193, 3// 2006

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich. Allen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinem Doktorvater Prof. D. Stöver, der es mir ermöglichte diese Arbeit am IEK-1 durchzuführen. Auch für die Übernahme des Hauptreferats sei ihm herzlich gedankt. Herrn Prof. Theisen danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Scherer für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Herrn PD Dr. Martin Bram danke ich für die hervorragende Betreuung der Arbeit. Eine Vielzahl weiterführender Diskussionen und wertvolle Hinweise haben wesentlich zum Gelingen beigetragen.

Herrn Dr. H.-P. Buchkremer gebührt ein Dankeschön für die vielfältige Unterstützung, unter anderem in Form der Befürwortung für die Teilnahme an zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen.

Einen herzlichen Dank möchte ich auch an alle Kolleginnen und Kollegen richten, die durch fachliche und organisatorische Unterstützung zur Erlangung der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse beigetragen haben. So danke ich der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Robert Vaßen, insbesondere Herrn Dr. Georg Mauer, für die Durchführung der Beschichtungsversuche an der LPPS Anlage sowie für die Diskussion der Ergebnisse.

Herrn Volker Bader danke ich für die Durchführung der Sinterungen, Frau Dr. Sebold für die REM-Untersuchungen und Frau Dr. Ana Paula Cysne Barbosa für die Entwicklung der Feedstockmassen im Rahmen ihrer Promotion.

Herrn Ralph Kauert danke ich für die Unterstützung an der MIM-Anlage, Herrn Berthold Coenen für die Durchführung der HIP-Zyklen und Frau Hiltrud Moitroux für die fotografische Dokumentation der Proben.

Herrn Mark Kappertz danke ich für Hilfestellungen bei metallografischen Fragestellungen, Frau Lippert und Frau Lühring für die Durchführung der chemischen Analysen. Dem Werkstattteam Herrn Gerd Mattonet, Herrn Fred Oellers, Herrn Tobias Offermanns, und Herrn Erhan Sucuoglu sei für die stets zügige Abwicklung von Werkstattaufträgen gedankt.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich für die administrative Unterstützung von Herrn Stefan Weitz, Frau Hanelore Rüther, Frau Vicky Rostin, Frau Marlene Pionke und Frau Marianne Meyer.

Frau Nadine Rauhut und Herrn Prof. Pohl von der Ruhr-Universität Bochum sei herzlich für die Zusammenarbeit im Themenbereich der kavitationsbeständigen NiTi-Schichten gedankt.

Frau Daniela Liebert und Herrn Alexander Moser danke ich für die Durchführung der Zug- und Druckversuche, Herrn Prof. Stephan Hut und Frau Tuba Albayram danke ich für die Durchführung und Diskussion der Dilatometer- Messungen. Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dietmar Rose für die zahlreichen DSC-Untersuchungen, die ein elementarer Bestandteil der Arbeit waren.

Die vorgestellten Zellkulturversuche und Keimtests sind am Klinikum Bergmannsheil Bochum in der Arbeitsgruppe um Prof. Köller von Frau Dr. Christina Greulich und Herrn Dr. Tim Habijan durchgeführt worden. Auch dafür ein herzliches Dankeschön.

Den Mitarbeitern des an der Ruhr-Universität Bochum eingerichteten Sonderforschungsbereichs Formgedächtnistechnik (SFB 495) gilt mein Dank für zahlreiche Kooperationen, interessante Seminare und zielführende Fachdiskussionen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei den Kollegen der Essensgruppe Dr. Sebastian Vieweger, Dr. Jan Hoffmann, Jan Eiberger und Dr. Andreas Hospach für den stets freundschaftlichen Zusammenhalt. Gleiches gilt für meine Bürokolleginnen und Kollegen Kevin Caspers, Roxana Pohl, Jörn Faul und Robert Dörre, die für eine kurzweilige Zeit hinterm Schreibtisch und eine angenehme Arbeitsatmosphäre sorgten.

Ganz besonders bedanke ich mich auch bei meiner Freundin Eunjin Han für ihren Beistand in der arbeitsintensiven Zeit der Promotion.

Der größte Dank gilt jedoch meinen Eltern und Geschwistern für ihre uneingeschränkte Unterstützung nicht nur während meiner gesamten Ausbildungszeit, sondern auch im privaten Leben.

Band / Volume 194

**Long Term Stability and Permeability of Mixed Ion Conducting Membranes under Oxyfuel Conditions**

X. Li (2013), III, 143 pp

ISBN: 978-3-89336-916-4

Band / Volume 195

**Innovative Beschichtungs- und Charakterisierungsmethoden für die nasschemische Herstellung von asymmetrischen Gastrennmembranen auf Basis von SiO<sub>2</sub>**

J. Hoffmann (2013), V, 152 pp

ISBN: 978-3-89336-917-1

Band / Volume 196

**Aerosol processes in the Planetary Boundary Layer: High resolution Aerosol Mass Spectrometry on a Zeppelin NT Airship**

F. Rubach (2013), iii, 141 pp

ISBN: 978-3-89336-918-8

Band / Volume 197

**Institute of Energy and Climate Research  
IEK-6: Nuclear Waste Management - Report 2011 / 2012  
Material Science for Nuclear Waste Management**

M. Klinkenberg, S. Neumeier, D. Bosbach (Eds.) (2013), 195 pp

ISBN: 978-3-89336-980-1

Band / Volume 198

**Material migration in tokamak plasmas with a three-dimensional boundary**

R. Laengner (2013), vi, 140, XVII pp

ISBN: 978-3-89336-924-9

Band / Volume 199

**Improved characterization of river-aquifer interactions through data assimilation with the Ensemble Kalman Filter**

W. Kurtz (2013), xxv, 125 pp

ISBN: 978-3-89336-925-6

Band / Volume 200

**Innovative SANEX process for trivalent actinides separation from PUREX raffinate**

A. Sypula (2013), 220 pp

ISBN: 978-3-89336-927-0

Band / Volume 201

**Transport and deposition of functionalized multi-walled carbon nanotubes in porous media**

D. Kasel (2013), 103 pp

ISBN: 978-3-89336-929-4

Band / Volume 202

**Full-waveform inversion of surface ground penetrating radar data and coupled hydrogeophysical inversion for soil hydraulic property estimation**

S. Busch (2013), 112 pp

ISBN: 978-3-89336-930-0

Band / Volume 203

**Politiksznarien für den Klimaschutz VI –  
Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030  
Advances in Systems Analysis 5**

P. Hansen, S. Gores und F. Chr. Matthes (Hrsg.)

(2013), XX, 257 pp

ISBN: 978-3-89336-932-4

Band / Volume 204

**Effect of Composition, Microstructure and Component Thickness  
on the Oxidation Behaviour of Laves Phase Strengthened Interconnect  
Steel for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**

C. Asensio Jimenez (2014), 210 pp

ISBN: 978-3-89336-935-5

Band / Volume 205

**Airborne VOC measurements on board the Zeppelin NT during the  
PEGASOS campaigns in 2012 deploying the improved Fast-GC-MSD  
System**

J. Jäger (2014), VIII, 182 pp

ISBN: 978-3-89336-936-2

Band / Volume 206

**Pulvermetallurgische Funktionsbauteile aus NiTi- und NiTi-X  
Legierungspulvern**

M. Bitzer (2014), III, 140 pp

ISBN: 978-3-89336-937-9

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 206**  
**ISBN 978-3-89336-937-9**

