Magnetische NiMnGa-Polymer-Komposite

Nils Scheerbaum

Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Magnetische NiMnGa-Polymer-Komposite

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Nils Scheerbaum
geboren am 07.10.1977 in Wolmirstedt

der Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2009
Zugl.: (TU) Dresden, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-211-8

Gutachter: Prof. Dr. Ludwig Schultz
Prof. Dr. Werner Skrotzki
Prof. Dr. Manfred Wuttig

Eingereicht am: 18.12.2008
Verteidigt am: 26.06.2009

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage 2009
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

978-3-86955-211-8

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **2**

2.1 Martensitische Phasenumwandlungen und Zwillingsgrenzen 2

2.2 Magnetfeldinduzierte Umorientierung 4

2.3 Das System Ni-Mn-Ga 9

2.4 MSM-Polymer-Komposite 11

3 Experimentelles **14**

3.1 Probenpräparation 14

3.2 Probencharakterisierung 19

4 NiMnGa: Einkristall, dünne Schichten und Bänder **25**

4.1 Zwillingsgrenzen und magnetische Domänen 25

4.2 Korngrößenabhängigkeit der martensitischen Phasenumwandlung 29

5 NiMnGa: schmelzextrahierte Fasern **33**

5.1 Gefüge 33

5.2 Phasenumwandlungen 35

5.3 Kristallstruktur 38

5.4 Magnetfeldinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung 39

6 NiMnGa-Polymer-Komposite **44**

6.1 Zur Kompositpräparation 44

6.2 Spannungsinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung 46

6.3 Eisen-Polyester-Komposite 50

6.4 Magnetfeldinduzierte Dehnung (MFIS) 51

7 Zusammenfassung und Ausblick **56**

Literaturverzeichnis **59**

A Eigene wissenschaftliche Beiträge **65**

B Danksagung **68**

C Erklärung **69**

Kapitel 1

Einleitung

Eine berührungslos steuerbare Formänderung von Materialien klingt fantastisch. Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch die Allgegenwart solcher Effekte. So können Temperatur- und deswegen auch Formänderungen von Materialien leicht durch elektromagnetische Bestrahlung oder Wärmeleitung (nicht mehr strikt berührungslos) hervorgerufen werden. Typische Beispiele sind der Thermostat, der Bimetallstreifen, die Eisenbahnschiene oder die Hochspannungsleitung. Auch magnetisch gesteuerte Formänderungen sind alltäglich. Das Brummen von Transformatoren zum Beispiel wird durch Magnetostriktion und der daraus folgenden Formänderung des Transformatorkerns hervorgerufen.

Der in dieser Arbeit untersuchte Formänderungseffekt wird auch magnetisch gesteuert und wurde zum ersten mal 1996 von *Ullakko et al.* an einem Ni_2MnGa-Einkristall nachgewiesen [1]. Die Formänderung beruht auf einer magnetisch-induzierten Umorientierung (MIR) der Kristallstruktur. Triebkraft dafür ist der Energieunterschied verschiedener kristallographischer Orientierungen in einem äußeren Magnetfeld, verursacht durch eine relativ große, magnetokristalline Anisotropie. Dabei weckt vor allem die große Dehnung von ≈ 10 % in moderaten Magnetfeldern von etwa 1 T großes Interesse [2, 3, 4]. Diese großen Dehnungen durch MIR wurden bisher nur an Einkristallen nachgewiesen, die jedoch für eine mögliche Anwendung den Nachteil einer aufwändigen Herstellung besitzen. Deswegen wird versucht, MIR ebenfalls in Polykristallen zu erreichen [5]. Die Textur und die Kornstruktur müssen dabei MIR ermöglichen, ohne das der Polykristall entlang der Korngrenzen auseinander bricht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden, als Alternative zu ein- und polykristallinen Massivproben, die Eigenschaften und das Potential von NiMnGa-Polymer-Kompositen untersucht. Durch das Einbetten von einkristallinen NiMnGa-Teilchen in eine Polymermatrix erhält man zwar einen verdünnten „Polykristall“. In solchen Kompositen sind jedoch die einzelnen NiMnGa-Teilchen nicht durch „behindernde“ Korngrenzen, sondern durch eine elastische, möglichst dünne Matrixsschicht verbunden. Als NiMnGa-Teilchen dienen schmelzextrahierte Fasern, deren Eigenschaften zum Teil mit Einkristallen, Bändern und Filmen verglichen werden.

Kapitel 2

Grundlagen

Zum Thema Metallphysik wird hauptsächlich Bezug genommen auf die Textbücher von *Haasen* [6], *Gottstein* [7] sowie *Hornbogen* und *Warlimont* [8]. Die entsprechenden Übersichtsarbeiten zum Thema magnetische Formgedächtnislegierungen sind von *O'Handley et al.* [9], *Vasil'ev et al.* [10], *Söderberg et al.* [11] oder *Heczko et al.* [12] veröffentlicht worden.

2.1 Martensitische Phasenumwandlungen und Zwillingsgrenzen

Die martensitische Phasenumwandlung ist eine diffusionslose und scherdominierte Phasenumwandlung im festen Zustand hin zu einer neuen Kristallstruktur [6, 8]. Sie ist der Zwillingsbildung sehr ähnlich, bei der jedoch die Kristallstruktur erhalten bleibt. Die Namensgebung erfolgt nach *A. Martens*, der diese Form der Umwandlung erstmals im Fe-C System durch Abschrecken beobachtete. Die Hochtemperaturphase wird als Austenit bezeichnet, die sich beim Abkühlen durch eine martensitische Umwandlung in den Martensit umwandelt. Die Umwandlung von Austenit in Martensit entspricht im wesentlichen einer Scherung entlang einer unverzerrt bleibenden Ebene, der Habitusebene. Die Habitusebene ist dem Austenit und Martensit gemeinsam, wodurch Austenit und Martensit immer eine bestimmte Orientierungsbeziehung zueinander haben. Die martensitische Umwandlung ist eine Umwandlung 1. Ordnung, d.h. sie vollzieht sich durch Keimbildung und -wachstum. Da sich bei der Umwandlung die Kristallstruktur ändert, verursacht die martensitische Umwandlung eine Formänderung und dadurch Verspannungen im umgebenden Austenit. Diese können entweder durch Gleitung oder durch Zwillingsbildung innerhalb des oft nadel-, platten- oder linsenförmigen Martensits kompensiert werden.

Das thermodynamische Gleichgewicht, bei denen Austenit und Martensit die gleiche freie Enthalpie besitzen, ist für die Vorwärtsumwandlung (Austenit zu Martensit) und die Rückwärtsumwandlung (Martensit zu Austenit) verschieden. Der Unterschied ergibt sich im wesentlichen durch die elastischen Verzerrungsenergien bei der Martensitbildung. Nach *Tong et al.* lassen sich die thermodynamischen Gleichgewichtstemperaturen für die

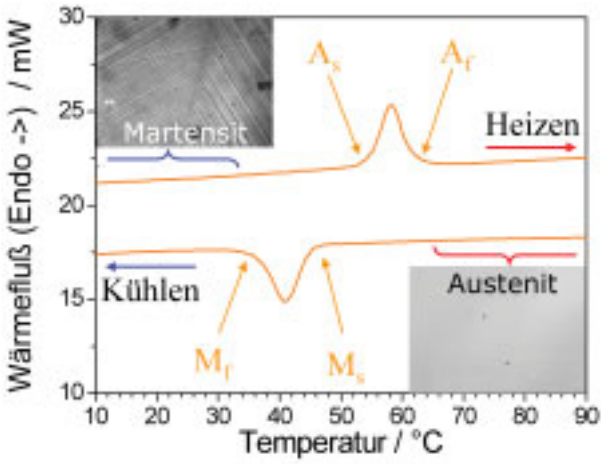


Abbildung 2.1: DSC-Messung mit ±10 K/min an $Ni_{51}Mn_{27}Ga_{22}$. Die martensitischen Umwandlungstemperaturen sind gekennzeichnet.

Vorwärts- ($T_0^{A\to M}$) und für die Rückwärtsumwandlung ($T_0^{M\to A}$) abschätzen zu [13]

$$T_0^{A\to M} = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \text{ und } T_0^{M\to A} = \frac{1}{2}(M_f + A_s). \tag{2.1}$$

Dabei gilt $T_0^{A\to M} \geq T_0^{M\to A}$. Die Umwandlung von Austenit in Martensit startet bei Abkühlung jedoch nicht bei $T_0^{A\to M}$. Die thermodynamische Triebkraft für die Bildung von Martensitkeimen ist erst nach einer Abkühlung auf die Martensitstarttemperatur $M_s < T_0^{A\to M}$ vorhanden. Mit weiterer Abkühlung wandelt immer mehr Austenit in Martensit um. Bei der Martensitendtemperatur M_f (Martensit Finish) ist die Umwandlung vollständig und es liegt reiner Martensit vor. Gleichermaßen startet die Rückwärtsumwandlung zum Austenit erst bei der Austenitstarttemperatur $A_s > T_0^{M\to A}$ und ist bei der Austenitendtemperatur A_f (Austenit Finish) beendet (Abb. 2.1). In dieser Arbeit wird die Gesamtheit aller charakteristischen Temperaturen der martensitischen Umwandlung (M_s, M_f, A_s, A_f, $T_0^{A\to M}$, $T_0^{M\to A}$) abkürzend als T_m bezeichnet, ebenso speziell die gemittelte thermodynamische Gleichgewichtstemperatur

$$T_m = (T_0^{A\to M} + T_0^{M\to A})/2 = (M_s + M_f + A_s + A_f)/4\ . \tag{2.2}$$

Die bei der martensitischen Umwandlung häufig gebildeten Zwillingsgrenzen sind spezielle Korngrenzen mit besonders vielen Koinzidenzplätzen entlang der Korngrenze. Koinzidenzplätze oder -gitterpunkte sind die Gitterplätze, die beiden Kristallen gemein sind. Ein Spezialfall ist die kohärente Zwillingsgrenze, die nur aus Koinzidenzplätzen besteht und spiegelsymmetrisch zwischen den beiden Kristallen vermittelt (Abb. 2.2). Die Zwillingsgrenzen sind demnach niederenergetische Korngrenzen mit guter Passung der beiden angrenzenden Kristallite. Im Vergleich dazu haben normale Korngrenzen im Allgemeinen Versetzungen, Verzerrungsfelder und verschieden große Atomabstände.

Spezielle Korngrenzen sind in der Regel beweglicher als normale Korngrenzen. Für hochreine Metalle kann die Beweglichkeit für normale Korngrenzen ähnlich der von Zwillingsgrenzen sein. Jedoch scheint durch Verunreinigungen mit Fremdatomen die Beweglichkeit

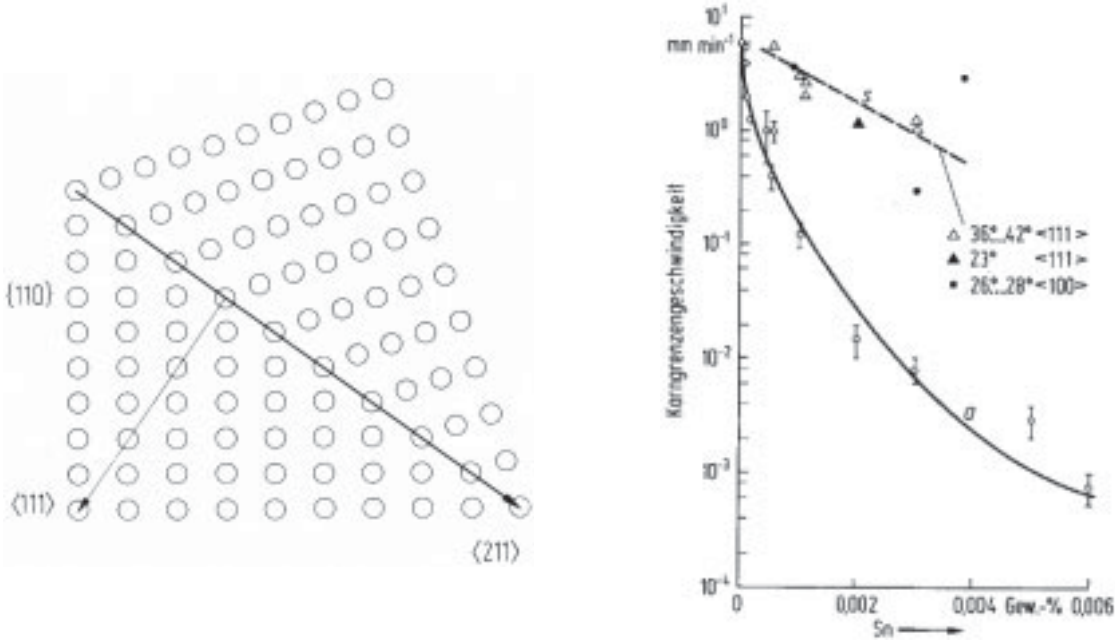


Abbildung 2.2: Kohärente Zwillingsgrenze in einem kfz Gitter (links) und Korngrenzenwanderungsgeschwindigkeit von speziellen (s) und zufällig orientierten (a) Korngrenzen in Blei bei 300°C (rechts) [6].

von Zwillingsgrenzen nicht so stark abzufallen wie für normale Korngrenzen (Abb. 2.2). Fremdatome werden sich bevorzugt in den Verzerrungsfeldern der normalen Korngrenzen wiederfinden und diese dadurch festhalten. Zwillingsgrenzen hingegen können durch ihre gute Passung viel schlechter Fremdatome aufnehmen. Treffen Zwillingsgrenzen bei der Bewegung auf ein Fremdatom, werden sie gestoppt, können sich aber in die entgegengesetzte Richtung frei bewegen. Die Verformung durch Zwillingsgrenzenbewegung in ursprünglicher Richtung kann entweder durch andere vorhandene oder neu generierte Zwillingsgrenzen erfolgen.

2.2 Magnetfeldinduzierte Umorientierung

Prinzip

Abbildung 2.3a zeigt einen fiktiven Bikristall mit einer tetragonalen (hier in 2D) Kristallstruktur, dessen zwei Körner durch eine bewegliche Großwinkelkorngrenze verbunden sind. Eine horizontal wirkende Kompressionsspannung führt im Bikristall zu einer plastischen Verformung durch Bewegung der Korngrenze nach rechts. Das vergrößert den Volumenanteil der blauen Orientierung. Eine horizontale Zugspannung führt zur Korngrenzenbewegung nach links, was den Volumenanteil der roten Orientierung erhöht. Eine Korngrenzenbewegung führt so zu einer Längen- bzw. Gestaltänderung des Bikristalls. Wie in Kapitel 2.1 ausgeführt sind Großwinkelkorngrenzen im Allgemeinen nicht leicht beweglich, wohl aber die speziellen Korngrenzen, die Zwillingsgrenzen (Abb. 2.3b). Eine plastische Verfor-

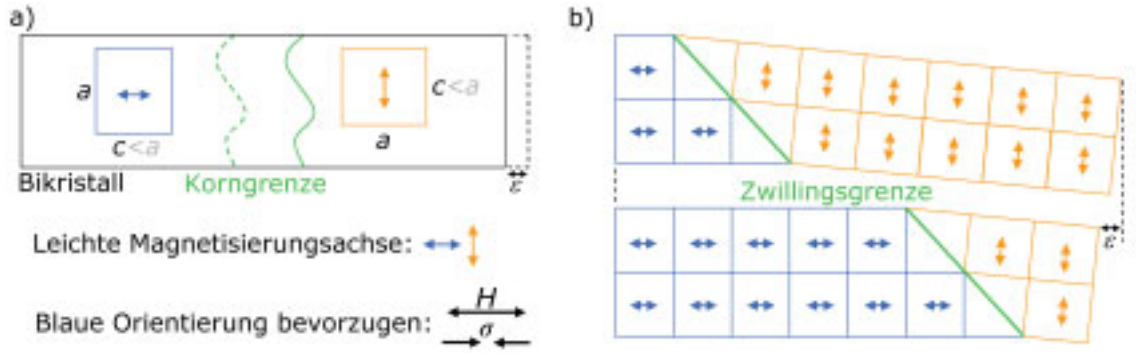


Abbildung 2.3: a) Bewegen einer Großwinkelkorngrenze führt zur Ausdehnung eines Bikristalls. b) Das gleiche gilt für die spezielle Korngrenze, die Zwillingsgrenze. Zwillingsgrenzen können besonders beweglich sein.

mung durch Zwillingsgrenzenbewegung kann durch eine mechanische Spannung, aber auch durch ein von außen angelegtes Magnetfeld hervorgerufen werden, was im Folgenden näher besprochen wird.

Für eine einachsige magnetokristalline Anisotropie (K_u: Anisotropiekonstante) dreht ein angelegtes Magnetfeld $\vec{H}$ das magnetische Moment $\vec{M}$ (vom Betrag M_{sat}: Sättigungsmagnetisierung) aus der Vorzugslage bis zum Winkel θ. Der Winkel θ ergibt sich aus der Gleichheit der gegeneinander wirkenden Drehmomente, resultierend aus Zeemanenergie $-\vec{M} \cdot \vec{H}$ und Anisotropieenergie $K_u \sin^2(\theta)$. Liegen, z.B. wie in Abbildung 2.3b, zwei Zwillingsvarianten mit einer Misorientierung von etwa 90° vor, deren leichte Magnetisierungachse jeweils entlang der kurzen c-Achse liegt, führt nach *O'Handley* ein angelegtes Magnetfeld zu unterschiedlichen freien Energien g_i der zwei Zwillingsvarianten i=1,2 [14]

$$g_i = -\vec{M}_i \cdot \vec{H} + K_u \sin^2(\theta_i) + \sigma e + (1/2)Ce^2 \ . \tag{2.3}$$

Ebenfalls berücksichtigt sind dabei die mechanischen Energiebeiträge der externen Spannung σe und der internen elastischen Energiedichte $(1/2)Ce^2$ (C ist die Festigkeit des Martensits mit mobilen Zwillingsgrenzen).

Wird das Magnetfeld H parallel zur c-Achse des blauen Zwillings angelegt, ist die Zeemanenergie (für $H < H_a = 2K_u/(\mu_0 M_{sat})$) und die Anisotropieenergie (für $H > 0$) für den roten Zwilling größer. Die Summe der freien Energien kann durch Vergrößern des Volumenanteils des blauen Zwillings minimiert werden, wodurch eine Kraft nach rechts auf die Zwillingsgrenze wirkt. Der Energieunterschied Δg_i der beiden Zwillinge im Feld wird mit steigendem H größer. Die Obergrenze des Energieunterschieds Δg_i und damit die maximale, magnetische Schubspannung auf die Zwillingsgrenze τ_{mag}^{max} ist durch die Anisotropieenergie K_u gegeben und wird für sättigende Magnetfelder $H \geq H_a$ erreicht. Eine magnetisch induzierte Zwillingsgrenzenbewegung ist möglich, wenn [15, 12]

$$\tau_{mag}^{max} = \frac{\Delta g_i^{max}}{s} = \frac{K_u}{s} > \tau_{Zw}. \tag{2.4}$$

Dabei sind τ_{Zw} die Spannung, die mindestens notwendig ist um Zwillingsgrenzen zu bewegen (Zwillingsspannung) und s die Zwillingsscherung [9]

$$s = \frac{1}{2}(\frac{a}{c} - \frac{c}{a}). \tag{2.5}$$

Die intrinsische Größe der Sättigungsmagnetisierung M_{sat} bestimmt die „Effizienz“ des angelegten Magnetfelds H. Je größer M_{sat}, desto größer ist der Energieunterschied für ein gegebenes H.

Ein horizontal angelegtes, den blauen Zwilling begünstigendes Magnetfeld führt zur Zwillingsgrenzenbewegung nach rechts und damit zum Verkürzen des Bikristalls (Abb. 2.3b). Gleichermaßen bewirkt das Anlegen eines Magnetfelds in vertikaler Richtung eine treibende Kraft auf die Zwillingsgrenze in entgegengesetzer Richtung und führt somit zur Ausdehnung des Bikristalls. Die erreichbare Dehnung durch eine magnetfeldinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung in einem realen Einkristall ist frequenzabhängig [16].

Die Idee, dass durch ein Magnetfeld Zwillingsgrenzen bewegt werden können, wurde wahrscheinlich zum ersten Mal 1996 von *Ullakko* veröffentlicht [17]. Im selben Jahr erfolgte dann von *Ullakko et al.* auch der Beweis mit 0,2% Dehnung in einem Ni_2MnGa-Einkristall [1]. Legierungen, die diesen Effekt zeigen, werden seit dem als Magnetische Formgedächtnislegierungen (MSM-Legierungen: magnetic shape memory alloys) und der Effekt als MSM-Effekt bezeichnet. Der MSM-Effekt kann zu einer magnetfeldinduzierten Dehnung (MFIS: magnetic field induced strain) führen. Die Bezeichnung als MSM-Legierung ist gerechtfertigt, da es sich um Formgedächtnislegierungen handelt, die zusätzlich magnetisch sind (meist ferromagnetisch). Formgedächnislegierungen sind alle die Legierungen, die eine thermoelastische, d.h. reversible, martensitische Phasenumwandlung und bewegliche Zwillingsgrenzen in der Martensitphase besitzen. Der MSM-Effekt kann jedoch präziser mit den ebenso üblichen Begriffen Magnetoplastizität [18, 19] und magnetfeldinduzierte Korngrenzenbewegung bzw. Umorientierung (MIR: magnetically induced reorientation [20]) bezeichnet werden. In dieser Arbeit wird der Effekt mit MIR und die den Effekt zeigenden Legierungen als MSM-Legierungen bezeichnet.

Das am intensivsten untersuchte MSM-Legierungsystem ist das ternäre Ni-Mn-Ga. Aber auch viele andere MSM-Legierungssysteme wurden untersucht, wie z.B. Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Co-Al, Ni-Co-Ga, Ni-Mn-Al, Ni-Mn-In(-Co) oder Ni-Fe-Ga(-Co) [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29].

Dehnung

Für ein tetragonales oder orthorhombisches Kristallsystem ergibt sich die theoretische Maximaldehnung ϵ_0 durch Zwillingsgrenzenbewegung zu

$$\epsilon_0 = 1 - (c/a). \tag{2.6}$$

Die lange Achse a verkürzt sich um den Faktor c/a und gleichermaßen verlängert sich die kurze Achse c um den Faktor a/c. Um diese Dehnung zu erreichen darf das MSM-

Aktuaturelement (hier der Einkristall) nicht fixiert sein. Im Realfall kann das jedoch sinnvoll sein. Die Missorientierung über eine Zwillingsgrenze $2\arctan(c/a)$ ist immer $\leq 90°$. Im folgenden wird eine Abschätzung unternommen, inwieweit eine Fixierung des Kristalls die nutzbare Dehnung beeinflusst. Da diese Abschätzung speziell für die praktische Auslegung eines Aktuators, aber weniger für die grundlegenden Materialfragen in dieser Arbeit von Interesse ist, soll hier das Ergebnis vorweggenommen werden. Das Fixieren verringert die mögliche Maximaldehnung. Wie stark ist auch von der Form des Einkristalls abhängig. Hauptgrund ist hier nicht die $\leq 90°$ Missorientierung zwischen den Zwillingen. Der daraus resultierende Winkel α ist typischerweise klein, $\alpha \leq 6°$, und hat dadurch einen geringen Einfluss auf die Dehnung. Hauptgrund ist vielmehr, dass durch die Fixierung ein Teil des Kristalls inaktiv bleibt. Das gilt für Einkristalle. Für Polykristalle und Komposite hat eine Fixierung einen viel geringeren Einfluss auf die Dehnung.

Zur Abschätzung wird der Zustand in Abbildung 2.4 betrachtet. Der Kristall ist auf der einen Seite fixiert, z.B. ist er an der linken Stirnfläche angeklebt. In der 2D Betrachtung hat der Kristall n Einheitszellen in der Höhe und m Einheitszellen in der Länge. Im Ausgangszustand besteht der Kristall jeweils nur aus einer der beiden Zwillingsvarianten (Kristalllänge l_0: $m \cdot c$ in Abb. 2.4a und $m \cdot a$ in Abb. 2.4b). Kommt es im gesamten freien Bereich des Kristalls zu MIR, entweder durch ein vertikales (Abb. 2.4a) oder durch ein horizontales Magnetfeld (Abb. 2.4b), ergibt sich eine Dehnung von

$$\text{a)} \quad \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{m \cdot a \cdot \cos(\alpha) - m \cdot c}{m \cdot c} = \frac{a}{c} \cdot \cos(\alpha) - 1 \tag{2.7}$$

$$\text{b)} \quad \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{n \cdot a + (m-n) \cdot c \cdot \cos(\alpha) - m \cdot a}{m \cdot a} = \frac{n}{m} - 1 + (1 - \frac{n}{m}) \cdot \frac{c}{a} \cdot \cos(\alpha), \tag{2.8}$$

mit $\alpha = 90° - 2\arctan(c/a)$. Typische Parameterwerte sind beispielsweise (siehe Abschnitt 2.3) $a = 0,594$ nm, $c = 0,558$ nm und $c/a = 0,94$ im Martensit sowie $a = 0,583$ nm im Austenit mit der Kristalldimension $(2 \cdot 2 \cdot 20)$ mm^3 (entspricht $n/m = 0,1$). Im Martensit ergibt sich somit die kürzeste und die längste Kristalllänge zu $l_0 = m \cdot c = 19,156$ mm und $l_0 = m \cdot a = 20,378$ mm. Die Differenz der beiden Kristalllängen $\Delta l = 1,222$ mm ist die theoretische Maximaldehnung nach Gleichung 2.6. Sie entspricht einer $\Delta l/l_0 = 6\%$ Verkürzung der längsten Kristalllänge ($l_0 = 20,378$ mm) und einer $\Delta l/l_0 = 6,383\%$ Verlängerung der kürzesten Kristalllänge ($l_0 = 19,156$ mm).

Für das Beispiel in Abbildung 2.4 ergeben sich die maximalen Dehnungen zu $\Delta l = 1,184$ mm (Abb. 2.4a, Gl. (2.7)) und $\Delta l = 1,133$ mm (Abb. 2.4b, Gl. (2.8)). Den alleinigen Einfluss des Winkels α erhält man durch Setzen von $n/m = 0$. Das ergibt mit $\Delta l = 1,259$ mm sogar eine leicht größere Dehnung als die von Gleichung (2.6). Im Allgemeinen wird für dieses einfache Beispiel nicht die theoretische Maximaldehnung von $\Delta l = 1,222$ erreicht, wobei die Abweichung $\leq 10\%$ beträgt.

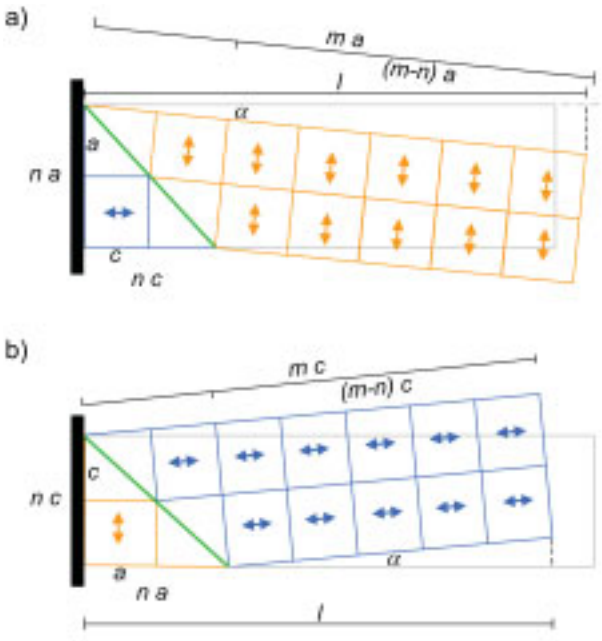


Abbildung 2.4: Theoretische Dehnung und Verlängerung in Richtung der kurzen c-Achse. Darstellung erfolgt mit $m = 7$ und $n = 2$.

Magnetfeldinduzierte Phasenumwandlung

Die Präzisierung der Bezeichnungen, wie MSM-Legierung und MIR, ist auch deswegen wichtig, weil in MSM-Legierungen üblicherweise ebenso eine magnetfeldinduzierte Phasenumwandlung auftreten kann, die auch, aber in diesem Fall korrekt, als MSM-Effekt bezeichnet wird. Da diese Phasenumwandlung üblicherweise martensitisch ist, ist hier die etwas präzisere Bezeichnung als magnetfeldinduzierter Martensit/Austenit (MIM/MIA: magnetically induced martensite/austenite) üblich.

Für eine magnetfeldinduzierte Phasenumwandlung gilt ebenfalls die Energiebeziehung von Gleichung (2.3), hier jedoch nicht nur für verschiedene kristallographische Orientierungen derselben Phase, sondern für verschiedene Phasen, z.B. die zwei Phasen Austenit und Martensit. Für sättigende Magnetfelder H in Richtung der leichten Magnetisierungsachse beider Phasen berechnet sich die Verschiebung ΔT der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur T_m zwischen den Phasen (M: Martensit; A: Austenit) nach *Vasil'ev et al.* [30] zu

$$\Delta T = (M_M V_M - M_A V_A) H T_m / Q \ . \tag{2.9}$$

Dabei sind M_i die Sättigungsmagnetisierungen, V_i die Probenvolumina und Q die spezifische Wärme der martensitischen Umwandlung.

Zusammenfassung der verwendeten Abkürzungen

- MIR: magnetfeldinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung/Umorientierung
- MIR-Dehnung: Dehnung durch MIR

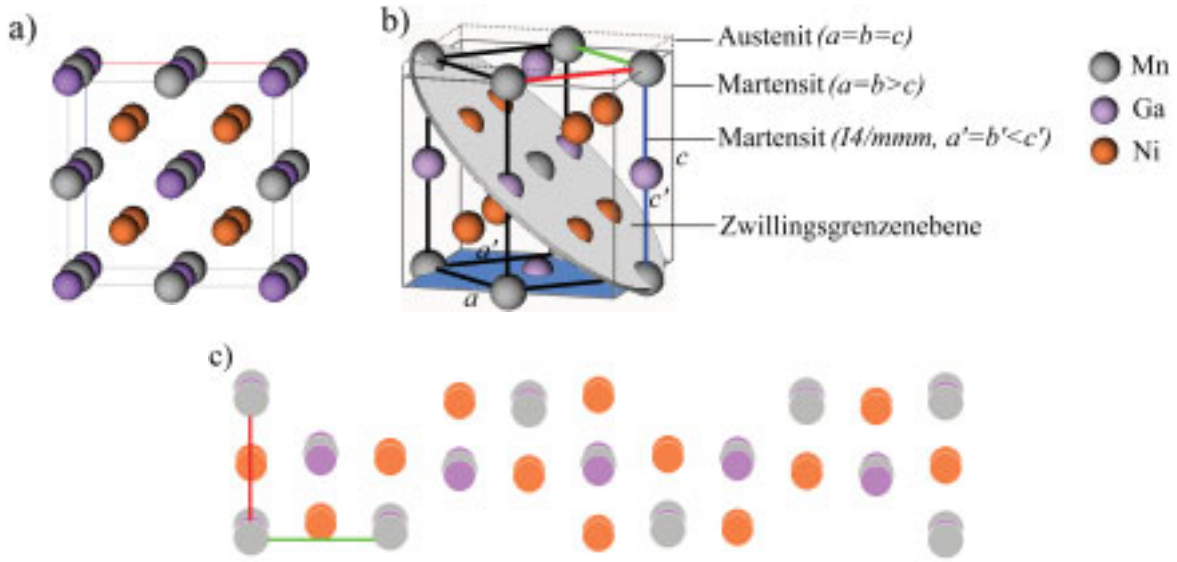


Abbildung 2.5: Ni_2MnGa. a) $L2_1$ Struktur des Austenits. b) Tetragonale Einheitszellen und Zwillingsebene im Martensit. c) Modulation über 5 Einheitszellen (Zelle ist in b) durch dicke, farbige Linien gekennzeichnet) ergibt Struktur des 5M Martensits.

- MFIS: allg. magnetfeldinduzierte Dehnung, z.B. durch MIR oder MIM/MIA
- MSM-Legierung: Legierungen die MIR bzw. MIM/MIA zeigen

2.3 Das System Ni-Mn-Ga

Im ternären Ni-Mn-Ga System (kurz: NiMnGa) wurde MIR für die intermetallische Phase im Bereich der stöchiometrische Zusammensetzung von Ni_2MnGa beobachtet. Aus der Schmelze erstarrt Ni_2MnGa (Schmelztemperatur ≈1100°C) in der kubischen B2' Struktur (Ni-Atome sind geordnet) [31]. Unterhalb von etwa 800 °C kommt es zur atomaren Ordnung der Mn- und Ga-Atome hin zur $L2_1$ Struktur (Abb. 2.5a). Aufgrund der $L2_1$ Struktur und da es sich um eine ternäre intermetallische Verbindung der Art X_2YZ handelt (X,Y: Übergangsmetallelement; Z: 3.-5. Hauptgruppenelement), wird Ni_2MnGa zu den Heuslerlegierungen gezählt [32, 33]. Bei weiterer Abkühlung kommt es zu einer martensitischen Phasenumwandlung. Deshalb wird die Hochtemperaturphase mit der kubischen $L2_1$ Heuslerstruktur als Austenit und die Niedertemperaturphase, unterhalb der martensitischen Umwandlung, als Martensit bezeichnet. Für die stöchiometrische Zusammensetzung Ni_2MnGa erfolgt die martensitische Umwandlung bei etwa -170 °C. Die martensitische Umwandlungstemperatur ist jedoch stark, die Curietemperatur nur schwach von der Zusammensetzung und demzufolge von der Valenzelektronenkonzentration abhängig (Abb. 2.6).

Es gibt im Wesentlichen drei verschiedene Martensitkristallstrukturen. Ausgehend von der kubischen Einheitszelle, der $L2_1$ Heuslerstruktur des Austenits mit den Gitterkonstanten $a = b = c \approx 0,583$ nm, sind die Martensitkristallstrukturen leicht verzerrt: entweder

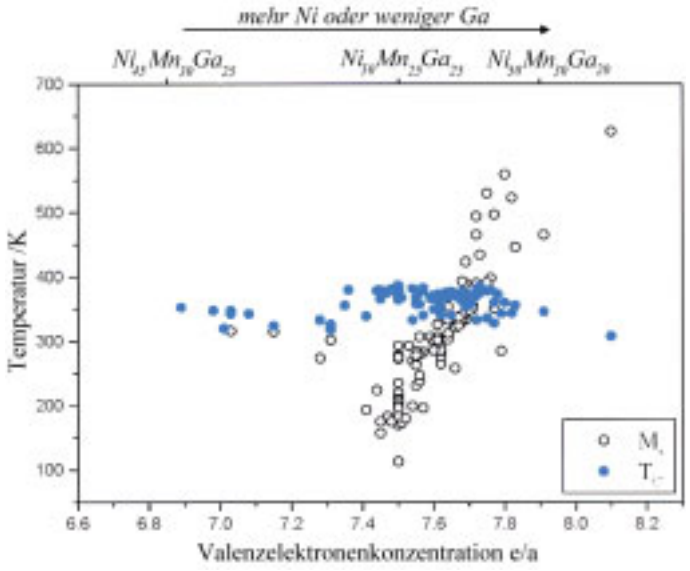


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der martensitischen Starttemperatur M_s und der Curietemperatur T_C von der Valenzelektronenkonzentration $e/a = 10x_{Ni} + 7x_{Mn} + 3x_{Ga}$, mit x_i =Anteil der Atomsorte i. (nach [11])

mit $c > a = b$ für den nichtmodulierten Martensit (NM), mit $c < a \approx b$ für den 5-fach modulierten Martensit (5M) oder mit $c < b < a$ für den 7-fach modulierten Martensit (7M) (Tabelle 2.1). Dabei bleibt das Volumen der Einheitszelle nahezu unverändert. Abhängig von der Zusammensetzung liegt nach dem Abkühlen durch die martensitische Phasenumwandlung eine dieser drei Strukturen vor. Bei einer weiteren Abkühlung des Martensits kann es zu intermartensitischen Phasenumwandlungen zwischen den drei Martensittypen kommen, in der Reihenfolge 5M $\rightarrow$ 7M $\rightarrow$ NM [34, 35].

Zur besseren Symmetriebeschreibung der Martensitkristallstrukturen wird, ausgehend von der kubischen $L2_1$ Einheitszelle des Austenits (A), eine neue Einheitszelle definiert mit a' entlang $[2\bar{2}0]_A$, b' entlang $[220]_A$ und $c' = c$. Für die Martensitstrukturen mit $c \neq a = b$ gehört die neue Einheitszelle $c' \neq a' = b'$ dann zur Raumgruppe I4/mmm (Abb. 2.5b). Die Missorientierung über eine Zwillingsgrenze entspricht für den 5M Martensit einer $\approx$86° Rotation, abhängig von der verwendeten Einheitszelle entweder um $<100>_A$ oder $<110>_{I4/mmm}$.

Die Martensitphasen 5M und 7M besitzen zusätzlich noch eine Überstruktur, eine Modulation. Diese besteht aus einer Verschiebung der Atome in Richtung a', wobei die senkrecht zu b' liegenden Atomebenen als mehr oder weniger feste Einheit verschoben werden [36, 37, 38]. Es gibt zwei unterschiedliche Konzepte für diese Verschiebung. In beiden Fällen wiederholt sich die Verschiebung nach 5 (5M) bzw. 7 (7M) Unterzellen a', b', c', die entlang b' zusammengesetzt werden. Zum einen kann es zu einer Art „Nanoverzwillingung“ kommen, bei der die Atomebenen schrittweise und mit immer der gleichen Schrittweite parallel und antiparallel zu a' verschoben werden. Die andere Vorstellung geht davon aus, dass die Verschiebung der Atomebenen wellenförmig erfolgt. Eine solche wellenförmige Verschie-

Tabelle 2.1: Strukturdaten der Ni_2MnGa Phasen (RT: Raumtemperatur). [10, 11]

	Austenit	Martensit	Martensit	Martensit
Modulation	-	NM	5M	7M
Haupt-kristallstruktur	kubisch $a=b=c$	tetragonal $a=b<c$	tetragonal $a=b>c$	orthorhombisch $a>b>c$
$\epsilon_0 = 1 - c/a$	0	-0,20	0,06	0,10
magn. Anisotropie K bei RT in J/m^3	a,b,c leichte Achsen $K_1 \approx 10^3$	$a \times b$ leichte Ebene $K_1 = -2 \cdot 10^5$	c leichte Achse $K_u = 1,2 - 2,0 \cdot 10^5$	c=leichte Achse a=schwere Achse $K_a = 1,6 - 1,8 \cdot 10^5$ $K_b = 0,7 - 1,0 \cdot 10^5$
MIR	nein	nein	ja	ja

bung ist in Abbildung 2.5c für die 5M Einheitszelle dargestellt. Berechnungen von *Zayak et al.* lassen vermuten, dass die Amplitude der wellenförmigen Verschiebung leicht von der Atomsorte abhängt [38].

Seit der Entdeckung des MIR-Effektes 1996 mit 0,2% Dehnung in einem nichtstöchiometrischen Ni_2MnGa-Einkristall von *Ullakko et al.* [1] sind viele Fortschritte erzielt worden. Die theoretische, von der Kristallographie gegebene MIR-Maximaldehnung $\epsilon_0 = 1 - (c/a)$ von $\approx$ 6% (5M) und $\approx$ 10% (7M) wurde ab 2000 ebenfalls in nichtstöchiometrischen Ni_2MnGa-Einkristallen erreicht [2, 3, 4]. Einkristalle habe den Vorteil, dass sie die theoretisch mögliche Maximaldehnung erreichen können und ihre Zwillingsgrenzenbeweglichkeit nur von den intrinsischen Materialeigenschaften abhängt. Für die Anwendung sind sie jedoch durch ihre aufwändige Herstellung nicht optimal geeignet. Deswegen wird versucht, MIR in Polykristallen zu erreichen. An einem speziell hergestellten Ni_2MnGa-Polykristall wurden 1% MIR-Dehnung nachgewiesen [5]. MIR wurde für Ni_2MnGa auch in polykristallinen Schäumen (0,115% Dehnung) [19], rascherstarrten (melt-spinning) Bändern (0,025% Dehnung) [39] oder gesputterten dünnen Schichten [20] demonstriert. Aufgrund des festen Substrates, weisen letztere allerdings keine makroskopische Dehnung auf.

2.4 MSM-Polymer-Komposite

Selbst für einen hochtexturierten Polykristall besteht das Problem, dass bei einer Formänderung der Körner (z.B. durch MIR) Verspannungen an den Korngrenzen auftreten. Im Vergleich zum Einkristall ist dadurch ein höherer Energieaufwand, d.h. ein höheres kritisches Magnetfeld notwendig, um durch MIR eine Ausdehnung der Körner zu erreichen. Ebenso ist die Gesamtdehnung des Polykristalls geringer und die Verspannungen begünstigen eine Rißbildung an den Korngrenzen.

Eine dünne elastische Schicht zwischen den Körnern kann eine unterschiedliche Verformung der Körner teilweise aufnehmen und somit deren gegenseitige Behinderung redu-

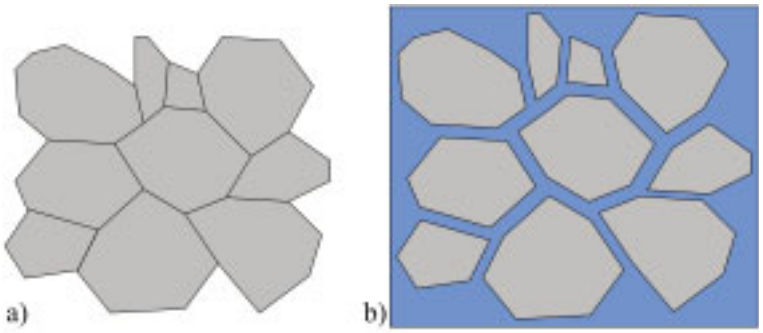


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung a) eines Polykristalls und b) eines Kompositen, bei dem sich eine dünne elastische Schicht (z.B. ein Polymer) zwischen den Körnern befindet.

zieren (Abb. 2.7). Diese Schicht sollte zum einen möglichst dünn sein, um einen hohen Volumenanteil an aktivem MSM-Material zu gewährleisten. Zum anderen sollte sie nicht zu weich sein, um weiterhin eine Kopplung der MSM-Teilchen untereinander und dadurch zum Komposit an sich zu ermöglichen. Erfüllt die elastische Schicht diese Voraussetzungen, würde eine Verformung des Komposits zu spannungsinduzierter Zwillingsgrenzenbewegung/Phasenumwandlung in den MSM-Teilchen oder MIR in den MSM-Teilchen zur Verformung des gesamten Komposits führen. Das macht solche MSM-Polymer-Komposite interessant für Anwendungen als magnetisch steuerbare (i) Dämpfer für mechanische Energie oder (ii) Aktuatoren.

Durch die inaktive Matrix hat ein Komposit schlechtere Eigenschaften, vor allem eine geringere Maximaldehnung verglichen mit der idealen Massivprobe, dem Einkristall. Jedoch gibt es eine Reihe von prinzipiellen Vorteilen, auch im Vergleich zum Polykristall:

- Herstellung: relativ einfach und kostengünstig, auch texturiert und in beliebiger Form
- Nichtleitende Matrix: Wirbelströme auf einzelne MSM-Teilchen begrenzt, Verminderung von Erwärmung und Verlusten
- Spröde MSM-Teilchen: Brechen einzelner Teilchen führt nicht zum Versagen des gesamten Komposits.

Die Herstellung eines solchen Komposits kann, wie in dieser Arbeit, durch Einbetten von einkristallinen MSM-Teilchen in eine Polymermatrix erfolgen, z.B. durch Mischen der MSM-Teilchen mit einem aus zwei Komponenten bestehenden, flüssigen Polymer. Danach wird der Komposit, genauer die Polymermatrix, in einer beliebigen Form ausgehärtet. Die für MIR notwendige magnetokristalline Anisotropie kann genutzt werden, um durch Anlegen eines Magnetfelds während des Aushärtens der Polymermatrix eine bevorzugte kristalline Ausrichtung der MSM-Teilchen zu erreichen. Zwei Mechanismen können dabei die leichte Magnetisierungsachse der MSM-Teilchen in Magnetfeldrichtung ausrichten. Zum einen werden die MSM-Teilchen durch das wirkende Drehmoment gedreht. Zeigen die MSM-Teilchen MIR, können zum anderen günstig zum Magnetfeld orientierte Zwillinge durch MIR wachsen bzw. entstehen.

Feuchtwanger et al. haben erodierte (spark-eroded) Ni_2MnGa-Teilchen [40], die kleiner als 45-75 μm sind, mit Polyurethan vermischt, um die Verwendung als mechanischen Dämpfer zu untersuchen [41, 42, 43, 44, 45]. Tatsächlich gibt es einen großen Unterschied im Dämpfungsverhalten zwischen einer reinen Polyurethanprobe (Energieverlust 17%) und einer Ni_2MnGa-Polyurethan-Kompositprobe mit einem 24 prozentigen Volumenanteil an Ni_2MnGa-Teilchen (Energieverlust 67%) [43]. Der höhere Energieverlust der Komposite kann mit einer spannungsinduzierten Zwillingsgrenzenbewegung in den Ni_2MnGa-Teilchen erklärt werden, wofür es viele indirekte Hinweise durch magnetische Messungen gibt. Der direkte Beweis erfolgte 2007 für Ni_2MnGa-Polyester-Komposite im Rahmen dieser Arbeit [46] und 2008 für Ni_2MnGa-Polyurethan-Komposite von Feuchtwanger et al. [44].

Hosoda et al. haben ebenfalls etwa 25-150 μm große Ni_2MnGa-Teilchen, die jedoch durch Zerschlagen von Massivmaterial erhalten wurden, mit Epoxidharz vermischt. Ziel war es, die Eignung solcher „smart composites“ als thermischen Formgedächtnisaktuator zu untersuchen [47]. Unter einer konstanten Spannung von 5,2 MPa konnten sie durch thermisches Durchfahren der martensitischen Umwandlung eine Formgedächtnisdehnung von 0,4% nachweisen.

Sehr wichtig für die Optimierung von Kompositen, sei es als Aktuatur oder Dämpfer, ist die Abstimmung der Eigenschaften von Polymermatrix und MSM-Teilchen. Hier sind vorallem die elastischen Eigenschaften der Polymermatrix sowie Größe, Form und Anordnung der MSM-Teilchen ausschlaggebend. Eine sehr weiche Polymermatrix für einen Kompositaktuator begünstigt die vollständige Ausdehnung der MSM-Teilchen, eine zu harte hindert diese daran. Für einen Aktuator ist jedoch eine gewisse Festigkeit der Polymermatrix notwendig. Des Weiteren ist eine gute Haftung an der Grenzfläche zwischen MSM-Teilchen und Polymermatrix entscheidend.

Conti et al. haben ein zweidimensionales, kontinuierliches Model für MSM-Polymer-Komposite entwickelt, sowie eine numerische Methode zu dessen Lösung [48]. Ihre ersten Ergebnisse zeigen, dass zur Optimierung der Aktuatoreigenschaften eines Komposits die MSM-Teilchen kristallographisch ausgerichtet und kettenförmig angeordnet sein sollten. Weit weniger wichtig scheint die Formausrichtung der MSM-Teilchen zu sein. Vorläufige Ergebnisse der gleichen Gruppe deuten darauf hin, dass die Zug-Druckmoduli der elastischen Konstanten der Polymermatrix etwa so groß oder etwas kleiner sein sollten, wie die kritische Spannung zur Zwillingsgrenzenbewegung in den MSM-Teilchen. Des Weiteren sollten die Schermoduli möglichst klein sein.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Einkristall

Der $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristall von *AdaptaMat Ltd. (Helsinki, Finland)* hat die Abmessungen $(16,6 \times 2,6 \times 4,5)\text{mm}^3$. Die Oberflächen sind parallel zu den {100}-Ebenen der Austenitphase und elektropoliert.

Gesputterte, dünne Schichten

Die NiMnGa-Schichten wurden durch DC-Sputtern auf MgO- und NaCl-Substraten in der Gruppe von *S. Fähler (IFW Dresden)* hergestellt. Die Ergebnisse der von ihnen durchgeführten Charakterisierung sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Substrat, Substrattemperatur während des Sputterns und Eigenschaften der untersuchten NiMnGa-Schichten [20, 49].

At.%	$Ni_{52}Mn_{23}Ga_{25}$	$Ni_{51}Mn_{23}Ga_{26}$
Substrat/-temperatur	MgO / 400°C	NaCl / 300°C
Filmstärke	etwa 500 nm	etwa 520 nm
Textur	epitaktisch	epitaktisch
T_C	352 K	364 K
A_s	321 K	298 K
Kristallstruktur bei RT	orthorhombisch	tetragonal
Besonderheiten	auf Substrat	freistehend (NaCl-Substrat aufgelöst)
	zeigt MIR	zeigt kein MIR

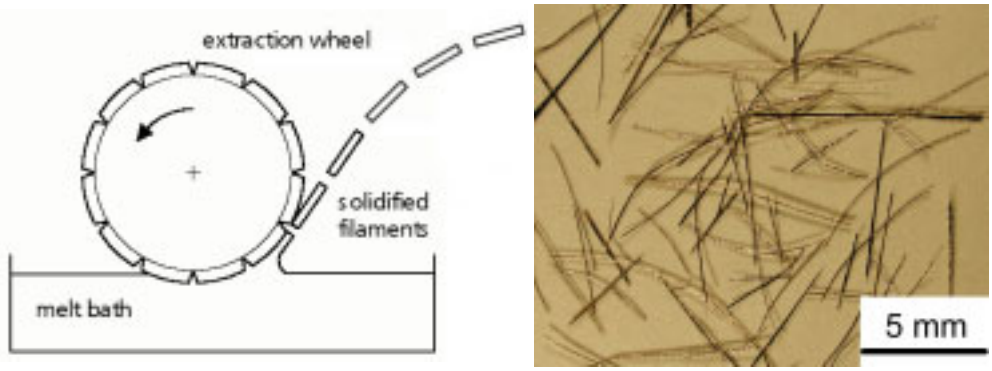


Abbildung 3.1: Prinzip der Tiegelschmelzextraktion und optische Aufnahme der NiMnGa-Fasern.

Rascherstarrte Bänder

Die $Ni_{50,9}Mn_{27,5}Ga_{21,6}$-Vorschmelze (At.%; durch ICP-OES: inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, (*IFW Dresden*)) für die Rascherstarrung der Bänder wurde durch Induktionsschmelzen in einer Argonatmosphäre hergestellt. Auch die Rascherstarrung (melt-spinning, in Zusammenarbeit mit *Dr. WY Zhang (IFW Dresden)*) erfolgte in einer Argonatmosphäre [50, 51, 52], wobei ein Teil der Vorschmelze in einer Quarzröhre mit einer Düsenöffnung von 0,8 mm durch Induktionsschmelzen verflüssigt und mit einem Druckunterschied von 100 mbar auf ein rotierendes Chromrad gespritzt wurde. Die Oberflächengeschwindigkeit des wassergekühlten Chromrads betrug 35 m/s.

Die nachfolgende Glühbehandlung erfolgte unter einer Argonatmosphäre (innerhalb einer Quarzröhre) im vorgeheizten Ofen für unterschiedliche Zeiten bei 800°C, 900°C oder 1050°C. Der Abkühlvorgang war, wenn nicht anders angegeben, sehr langsam (Abkühlung der Argon gefüllten Quarzröhre durch Ofenabkühlung bis 700°C und danach an Luft bis Raumtemperatur).

Schmelzextrahierte Fasern

Die verwendeten $Ni_{50,9}Mn_{27,1}Ga_{22,0}$-Fasern wurden in Zusammenarbeit mit dem *Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM, Dresden)* durch Tiegelschmelzextraktion hergestellt [53, 54, 55]. Dabei taucht eine rotierende und wassergekühlte Kupferwalze einige Millimeter in eine Legierungsschmelze. Ein Teil der Schmelze bleibt an der rotierenden Walze haften, wird aus der Restschmelze entfernt und löst sich beim Erstarren durch Schrumpfen von der Walze (Abb. 3.1). Die Oberfläche der Walze bestimmt Form und Größe des extrahierten Materials. Damit die Eintauchtiefe der Walze in die Schmelze und damit die Extraktionsbedingungen während der Extraktion konstant bleiben, wird der Schmelztiegel langsam nach oben gefahren (siehe Tiegelhub in Tabelle 3.2).

Zur Homogenisierung der Zusammensetzung sowie zum Initiieren des Kornwachstums wurden die Fasern unter einer Argonatmosphäre bei 1100°C für 2 Stunden geglüht, gefolgt

Tabelle 3.2: Verwendete Herstellungsparameter für die Tiegelschmelzextraktion der NiMnGa-Fasern.

Vorschmelze	Plansee SE
Bezeichnung (IFAM Dresden)	OA04N 03/3
Walzenumfangsgeschwindigkeit	10 m/s
Tiegelhub	4,8 μm/s
Schmelzentemperatur	1280°C
Walze	Rad aus CuBe-Legierung
Kantenteilung	13 mm

von einer Ofenabkühlung. Dafür wurden die Fasern in einem Quarzglasrohr mit einem Argondruck von etwa 150 mbar (bei Raumtemperatur) eingeschlossen. Die chemische Zusammensetzung der Fasern wurde von der Firma *Plansee SE (Reutte, Österreich)* und von der Gruppe um *V. Hoffmann (IFW Dresden)* durch ICP-OES bestimmt (Tabelle 3.3). Die bestehenden Unterschiede in den ermittelten Zusammensetzungen (zwischen den Plansee- und den IFW-Messungen: $\leq 1,8$ At.%/M.%; zwischen den IFW-Messungen: $\leq 0,3$ At.%/M.%) deuten darauf hin, dass

- die Messungen im IFW Dresden wahrscheinlich genauer sind,
- keine oder nur geringe Zusammensetzungsunterschiede zwischen den Fasern existieren,
- die Glühung bei 1100°C keine oder nur eine geringe Veränderung der Zusammensetzung bewirkt.

Dass sich durch die Tiegelschmelzextraktion (Unterschied Vorschmelze zu Fasern) der Mangananteil erhöht, wie die Messungen von *Plansee SE* zu zeigen scheinen, ist unwahrscheinlich, da durch den relativ hohen Dampfdruck von Mangan eher ein Manganverlust zu erwarten wäre. Andere Tiegelschmelzextraktionen von NiMnGa-Fasern (werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt) zeigen im Rahmen der ICP-OES Messgenauigkeit keinen Zusammensetzungsunterschied zwischen Vorschmelze und Fasern (Tabelle 3.4). Ein gewisser Manganverlust muss jedoch bei der Herstellung der Vorschmelze aus den Einzelelementen beachtet werden.

NiMnGa-Polymer-Komposite

Um möglichst ein- oder wenigkristalline NiMnGa-Teilchen für die Kompositherstellung zu erhalten, wurden die NiMnGa-Fasern zerkleinert. Dies geschah entweder durch Mörsern oder durch ein leichtes Zerreiben zwischen Papier. Ziel beider Methoden war es, die

Tabelle 3.3: Chemische Analyse (ICP-OES, Fehler $\approx \pm 0,1$ At.%/M.%) der verwendeten NiMnGa-Fasern und deren Vorschmelze, durchgeführt von *Plansee SE* und *IFW Dresden*. Die hervorgehobene Zusammensetzung wird verwendet. (Werte in Klammern: Vergleichsmessung)

	Plansee SE		IFW Dresden	
	Vorschmelze	Fasern	Fasern	Fasern (1100°C,2h)
Atom%				
Ni	50,4	50,2	**50,9** (50,7)	50,8 (51,0)
Mn	27,7	28,9	**27,1** (27,4)	27,3 (27,1)
Ga	21,9	21,5	**22,0** (21,9)	21,9 (21,9)
Masse%				
Ni	49,2	49,0	49,9 (49,6)	49,8 (49,8)
Mn	25,4	26,5	24,9 (25,1)	25,0 (24,8)
Ga	25,4	24,9	25,6 (25,5)	25,5 (25,4)
Cu			(<0,01)	(<0,01)
Co			(0,04)	(0,04)
Fe			(0,01)	(0,02)

Tabelle 3.4: Chemische Analyse (ICP-OES, *IFW Dresden*) von Vorschmelze und NiMnGa-Fasern von weiteren Tiegelschmelzextraktionen (2. und 3. Generation, werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt) zeigen unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit keinen Zusammensetzungsunterschied.

	2. Generation		3. Generation		
	Vorschmelze	Fasern	Vorschmelze	Fasern	Fasern (1100°C,2h)
Atom%					
Ni	50,1	50,1	51,4	51,4	51,5
Mn	24,8	24,7	27,0	26,9	26,8
Ga	25,1	25,2	21,6	21,7	21,7
Masse%					
Ni	48,4	48,4	50,2	50,3	50,3
Mn	22,4	22,3	24,7	24,6	24,5
Ga	28,8	28,9	25,1	25,1	25,2
Cu	0,3	0,3	0,02		

Tabelle 3.5: Die verwendeten Polymere.

Polyester	Polyurethan
Glorex Hobby Time	RS Components
XOR-Giessharz (Art. 621001)	RS 195-984 (UN 2290)
und Vosschemie GmbH	
MEKP-Härter	

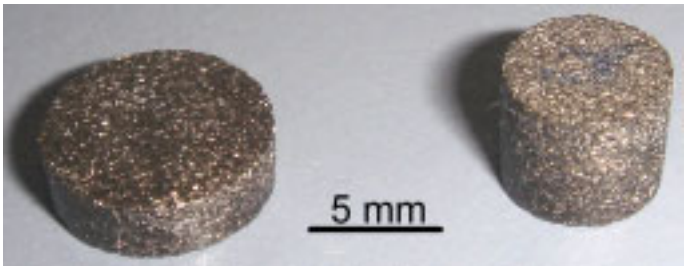


Abbildung 3.2: Zwei verschiedene Formen von ausgehärteten NiMnGa-Polymer-Kompositen.

mechanische Beanspruchung der NiMnGa-Teilchen und die damit einhergehende Versetzungsbildung zu minimieren. Mörsern führte zu einer höheren mechanischen Belastung der NiMnGa-Teilchen, erhöhte aber auch den Anteil an einkristallinen Teilchen. Durch das Zerreiben zwischen Papier konnte die mechanische Belastung besonders gering gehalten werden.

Die erhaltenen Teilchen wurden daraufhin mit dem noch flüssigen Polymer, entweder Polyurethan oder Polyester (Tabelle 3.5), vermischt. Der nun noch flüssige Komposit wurde im Vakuum entgast. Die anschließende Aushärtung der Polymermatrix erfolgte bei Raumtemperatur und dauerte etwa 24 Stunden (Abb. 3.2). Bei Bedarf wurde ein Magnetfeld angelegt. Letzteres geschah entweder in einem Permanentmagnetsystem ($\approx 0,5$ T), vor allem für flache Komposite mit einer Höhe ≤ 3 mm, oder durch eine supraleitende Spule (≥ 1 T). Da das angelegte Magnetfeld zu einer Kettenanordnung der MSM-Teilchen führt, wurde der auf der Kompositoberfläche entstehende „Igel“ durch einen Deckel unterdrückt. Um im Komposit einen möglichst hohen Füllgrad an MSM-Teilchen zu erreichen, wurden ggf. mit Hilfe dieses Deckels die MSM-Teilchen im noch flüssigen Komposit zusammengedrückt. Ein starkes inhomogenes Magnetfeld während der Kompositaushärtung führte auch zur Konzentration der MSM-Teilchen am Gefäßboden. Jedoch führte dies zu sehr inhomogenen Kompositen und wurde deswegen nicht weiter angewendet.

3.2 Probencharakterisierung

Rasterelektronenmikroskopie

Das Prinzip eines Rasterelektronenmikroskops (REM) besteht in der Erzeugung eines gebündelten Elektronenstrahls, der dann zeilenförmig die zu untersuchende Probenstelle abrastert [56]. An jedem Ort, wo der Elektronenstrahl die Probe trifft, werden abhängig von der jeweiligen Beschaffenheit Elektronen wieder aus der Oberfläche austreten. Diese Elektronen können zum einen (nahezu) elastisch gestreute Elektronen des Primärstrahls sein (Back Scattered Electrons: BSE), mit einer Energie von etwa 50-80 % der Primärelektronen. Durch das Auftreffen der Primärelektronen auf die Atome und Elektronen der Probe, können ebenso freie Elektronen generiert werden (Secondary Electrons: SE), mit Energien von etwa 50 eV. Die Intensitäten der BSE bzw. SE werden mit Detektoren registriert und dann zur Bilderzeugung in Graustufen umgewandelt. Neben dem EBSD Detektor, der nachfolgend beschrieben wird, ist das verwendete REM mit zwei EDX (energy dispersive x-rays) Detektoren ausgestattet (Tabelle 3.6). Diese dienen zur lokalen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung.

- Beugung rückgestreuter Elektronen -

Die entstehenden Beugungsmuster von Elektronen bei der Transmission durch eine dünne Folie wurden schon 1928 von *Thomson* beschrieben [57]. Er konnte damit *de Broglies* Theorie der Wellennatur von Teilchen untermauern („These patterns are closely similar to those optained with X-rays in the powder method“). Die von einkristallinen Bereichen ausgehenden Beugungsmuster von stark gestreuten Elektronen, sowohl bei der Transmission durch eine dünne Folie als auch bei der Reflexion an Massivmaterial, wurden kurz darauf von *Nishikawa und Kikuchi* beschrieben und werden seitdem als Kikuchi-Muster bezeichnet [58, 59]. 1973 nutzten *Venables und Harland* zum ersten Mal im REM eine Videokamera um die Kikuchi-Muster einer Massivprobe aufzunehmen und prägten die neue Bezeichnung „EBSP“ bzw. „EBSD“ (Electron Back-Scattering Pattern bzw. Diffraction) [60]. Eine detailierte Beschreibung zur EBSP-Entstehung und zur EBSD-Methode gibt es von *Schwarzer*, *Dingley und Randle* sowie von *Randle und Engler* [61, 62, 63, 64].

Die Elektronen des stationären Primärstrahls treten in die Probenoberfläche ein und werden inelastisch (oder zumindest inkohärent) in alle Richtungen gestreut. Die gestreuten Elektronen treffen daraufhin von allen Richtungen auf eine Vielzahl von unterschiedlichen Netzebenen im Kristallit. Treffen die Elektronen unter dem Winkel θ auf die Netzebene (hkl), wird ein Teil von ihnen reflektiert, falls die Braggsche Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{3.1}$$

gilt. Dabei sind n Beugungsordnung, λ Wellenlänge und d_{hkl} Netzebenenabstand. Die restlichen Elektronen ergeben einen kontinuierlichen Untergrund. Die an den Netzebenen reflektierten Elektronen ergeben zwei Beugungskegel, die aus der Probe austreten und auf

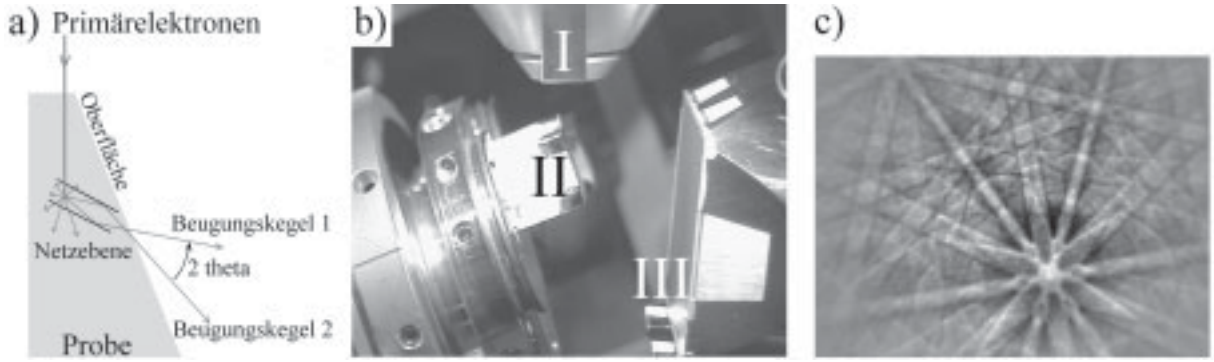


Abbildung 3.3: a) Schema zur Beugungskegelentstehung bei EBSD (frei nach [61]). b) Anordnung im REM während einer EBSD-Messung mit (I) Elektronensäule, (II) Probenoberfläche und (III) Phosphorschirm. c) Kikuchi-Muster eines kfz-Gitters auf dem Phosphorschirm.

Tabelle 3.6: REM- und EBSD-System sowie typische Parameter während der EBSD-Messung. FEG: Feldemissionskathode; MAD:Mean Angular Deviation (Winkelabweichung zwischen gemessenem und indiziertem Kikuchi-Muster).

REM	LEO Gemini 1530 mit FEG
EBSD	HKL Channel 5, Nordlys II
- Kippwinkel	60-70°
- MAD Grenze	≤1,1-1,3
EDX	Bruker AXS (Röntec): SiLi S/N 0532, XFlash

einem Phosphorschirm mit einer nachgeschalteten CCD Kamera registriert werden (Abb. 3.3a). Durch den großen Öffnungswinkel der Beugungskegel, $2 \cdot (90° - \theta)$ mit $\theta \approx 0,5°$, erscheinen ihre Schnittkurven mit dem Phosphorschirm als nahezu parallele Geraden.

Um den Kontrast zu verstärken, trifft der Primärelektronenstrahl unter einem kleinen Winkel auf die Probenoberfläche (üblicherweise etwa 20°, Abb. 3.3b,c). Dadurch liegt das beugende Probenvolumen näher an der Probenoberfläche und weniger Elektronen werden in der Probe absorbiert. Der relative Energieverlust der Primärelektronen durch die inelastische Streuung ist klein. Dadurch ist auch der Wellenlängenunterschied der gebeugten Elektronen relativ klein, was zu scharfen Kikuchimustern führt.

Das entstehende Kikuchi-Muster ist für jede Orientierung eines Kristalliten verschieden. Es ist somit möglich, die genaue kristallographische Orientierung des bestrahlten Probenvolumens in Bezug zum Phosphorschirm zu ermitteln. Ist außerdem die Orientierungsbeziehung des Probenkoordinatensystems zum Phosphorschirm bekannt, kann die Orientierung des Kristallkoordinatensystems vom bestrahlten Probenvolumen zum Probenkoordinatensystem berechnet werden. Wird der Elekronenstrahl punktweise über die Probenoberfläche gerastert und von jedem Punkt das Kikuchi-Muster aufgenommen und ausgewertet, entsteht eine Orientierungskarte der Probenoberfläche. Punkte, bei denen das

Kikuchi-Muster wegen schlechter Qualität oder unbekannter Kristallstruktur nicht ausgewertet werden konnte bzw. bei der Indizierung die MAD-Grenze überschritten wurde, werden in der Orientierungskarte als nicht indizierte Punkte vermerkt.

Aus den EBSD-Messungen kann eine Fülle von Informationen gewonnen werden. Zum einen können die reinen Orientierungsdaten Aussagen über die Textur der gesamten untersuchten Probenoberfläche oder beliebiger Teilbereiche ermöglichen. Dazu können Polfiguren und inverse Polfiguren dargestellt oder die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) berechnet werden. Es ist ebenso möglich, mit Hilfe der Orientierungsunterschiede (Missorientierungen) zwischen benachbarten Messpunkten in der Orientierungskarte spezielle Korngrenzen darzustellen. In dieser Arbeit wurde EBSD vor allem für die Untersuchung von Zwillingsgrenzen verwendet, die für das untersuchte NiMnGa-System durch die Missorientierungsbeziehung $86,4° < 110 >_{I4/mmm}$ beschrieben werden. Im folgenden werden Zwillingsgrenzen in den Orientierungskarten durch schwarze Linien dargestellt. Die Farbkodierung der Orientierungsinformationen in den Orientierungskarten ergibt sich entweder durch eine additive Mischung der RGB-Farben, wobei deren jeweilige Intensität den drei Eulerwinkeln $\phi_1(rot)\Phi(gruen)\phi_2(blau)$ entsprechen („Euler“), oder durch die Winkelabweichung einer kristallographischen Richtung (hier der c-Achse) von einer bestimmten Probenachse. Für die Indizierung der Kikuchi-Muster wurde in allen Fällen (immer 5M Martensit) eine Einheitszelle der Raumgruppe $I4/mmm$ (139) mit den entsprechenden Gitterparametern verwendet.

Kalorimetrie

Zur Bestimmung der strukturellen Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien wurde eine Perkin Elmer Pyris 1 DSC verwendet (DSC: *differential scanning calorimetry*). Hierbei wird der Wärmestrom gemessen, der nötig ist, um die Probe mit einer konstanten Temperaturänderungsrate, hier 10 K/min, zu erwärmen oder abzukühlen. Für die Messung stand ein Temperaturbereich von -50°C bis 700°C zur Verfügung. Die benötigte bzw. freiwerdende Wärmeenergie während, sowie die Änderung der spezifischen Wärme durch eine Phasenumwandlung sind aus dem benötigten Wärmestrom ablesbar.

Magnetometrie

Die Magnetometrie dient der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften, wie z.B. Magnetisierung und Suszeptibilität, in Abhängigkeit von Temperatur und einem angelegten Magnetfeld.

- Vibrationsprobenmagnetometer -

In einem Vibrationsprobenmagnetometer (VSM) schwingt die zu untersuchende Probe in einem homogenen Magnetfeld. Das Magnetfeld kann entweder durch ein konventionelles oder ein supraleitendes Spulensystem erzeugt werden. Die Schwingung mit einer Frequenz

von üblicherweise 10-100 Hz ist entweder senkrecht (transversal) oder parallel zur Magnetfeldrichtung (longitudinal). Das magnetische Streufeld der Probe induziert in einem feststehenden Messspulensystem eine dem magnetischen Moment der Probe proportionale Spannung. Die Empfindlichkeit eines VSM kann bis zu 10^{-8} Am^2 betragen.

Für diese Arbeit wurde ein transversales VSM (Eigenbau von *D. Hinz, IFW Dresden*) für die magnetische Charakterisierung der MSM-Polymer-Komposite verwendet. Die Probe schwingt mit einer Frequenz von 30 Hz in einem horizontal drehbaren Magnetfeld von 0-1,6 T eines konventionellen Magneten. Das magnetische Moment der Probe wird mit einem vier Spulen umfassenden Messspulensystem ausgewertet.

- SQUID-Magnetometer -

SQUID (*superconducting quantum interference device*) ist die Bezeichnung für das Element in einem SQUID-Magnetometer, das sehr empfindlich den von der Probe ausgehenden magnetischen Fluss detektieren kann. Die Empfindlichkeit eines SQUID-Magnetometers beträgt etwa 10^{-11} Am^2. In dem hier für die magnetische Charakterisierung der NiMnGa-Proben verwendeten SQUID-Magnetometer (*Quantum Design MPMS-5S*) kann mit Hilfe einer supraleitenden Spule ein Magnetfeld bis 5 T angelegt werden. Der Messtemperaturbereich beträgt 1,7-400 K.

- Suszeptometer -

Zwei gleichartige aber getrennte Messspulen befinden sich in einem oszillierenden und für beide Messspulen gleichen Magnetfeld. In der einen Messspule befindet sich die zu untersuchende Probe, in der anderen nur Vakuum. Der Unterschied in den induzierten Spannungen der beiden Messspulen ist ein Maß für den Suszeptibilitätsunterschied der Probe zum Vakuum. Bei dem für diese Arbeit verwendeten Hochtemperatur-Suszeptometer (Eigenbau von *D. Hinz und D. Eckert, IFW Dresden*) oszilliert das Magnetfeld mit einer Frequenz von 6 kHz. Die Temperatur kann von Raumtemperatur bis 950 °C variiert werden. Das Suszeptometer wurde verwendet für die magnetische Charakterisierung der NiMnGa-Proben.

Röntgendiffraktometrie

- Röntgenstrukturanalyse -

Das in einer Röntgenröhre erzeugte Röntgenspektrum wird mit Hilfe eines Filters oder eines Monochromatorkristalls auf einen schmalen Wellenlängenbereich begrenzt. In der Regel sind das K_α und K_β der charakteristischen Röntgenstrahlung des Targetmaterials der Röntgenröhre (z.B. Cu, Co, Ni). Der nun (nahezu) monochromatische Röntgenstrahl wird durch ein Blendensystem begrenzt, trifft unter dem Winkel θ auf die Probenoberfläche und wird dort an den Netzebenen nach der Braggschen Gleichung (3.1) in viele Richtungen reflektiert. Der in dieser Arbeit verwendete $\theta - 2\theta$ Scan wird durch die Bragg-Brentano-Geometrie realisiert. Nur die Strahlung, die an etwa parallel zur Probenoberfläche liegenden

Netzebenen reflektiert wird, gelangt zum Detektor. Der Detektor steht demnach in Reflexionsrichtung unter θ zur Probenoberfläche bzw. unter 2θ zum einfallenden Strahl. Durch Abfahren aller θ Winkel kann ein Diffraktogramm erstellt und die Netzebenenabstände d_{hkl} der vorliegenden Kristallstruktur bestimmt werden.

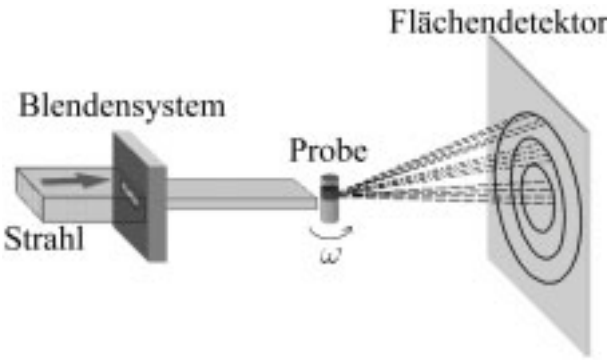
Die Messung der Röntgendiffraktogramme in dieser Arbeit erfolgte bei Raumtemperatur mit einem *Philips X'Pert* mit Co-K_α-Strahlung. Für die Auswertung der Diffraktogramme wurde das freie Programm *PowderCell* von *W. Kraus* und *G. Nolze* verwendet.

- Synchrotrontexturanalyse -

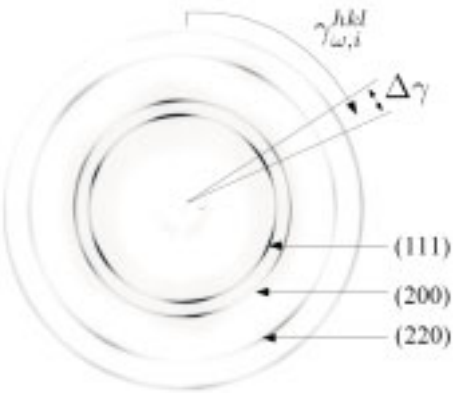
Wird ein geladenes Teilchen beschleunigt, sendet es elektromagnetische Strahlung aus. In einer Synchrotronstrahlungsquelle werden meist Elektronen oder Positronen durch Magnetfelder auf einer Kreisbahn mit fester Geschwindigkeit bewegt. Besondere Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sind der große, kontinuierliche Wellenlängenbereich (von Infrarot bis harter Röntgenstrahlung), die hohe Strahlungsintensität im ganzen Wellenlängenbereich, die hohe Brillanz sowie der gebündelte und gepulste Strahlungsaustritt. Die gewünschte Strahlenergie (Wellenlänge) wird mit Hilfe eines Monochromators herausgefiltert.

Abbildung 3.4 zeigt den prinzipiellen Aufbau während der Messung. Der ankommende monochromatische Strahl wird durch einen Kollimator und gegebenenfalls einstellbaren Blenden auf den gewünschten Querschnitt begrenzt. In der Probe kommt es nach der Braggschen Gleichung (3.1) zur Beugung an den Netzebenen. Die entstehenden Intensitätsverteilungen der Beugungskegel (mit Öffnungswinkel 2θ) werden dann auf dem dahinter liegenden Flächendetektor registriert und als Bild gespeichert. Für eine feste Probenposition ist mit den entstehenden Debye-Scherrer-Ringen (Abb. 3.4b) ein Teil der Probentextur bekannt. Zur vollständigen Bestimmung der Textur sind die Debye-Scherrer-Ringe für verschiedene Probenpositionen nötig. Für diese Arbeit wurde die Probe in ω in 3° Schritten von 0° bis 180° gedreht. Für die Position $\omega = 0°$ z.B. erfolgte die Belichtung des Flächendetektors während einer Drehung der Probe um ω von -1,5° bis +1,5° und für die Position $\omega = 3°$ von 1,5° bis 4,5°, usw. Somit standen am Ende für jede Textur 61 Debye-Scherrer-Aufnahmen als Rohdaten zur Verfügung. Zur Vermeidung von Überläufen am Detektor, begründet in der hohen Intensität der Synchrotronstahlung und dem begrenzten Dynamikbereich des Detektors, gab es zwei Möglichkeiten: (i) Die ω-Drehgeschwindigkeit kann erhöht werden, um die Belichtungszeiten zu verkürzen. (ii) Durch einen Absorber im Primärstrahl kann die Strahlintensität verringert werden.

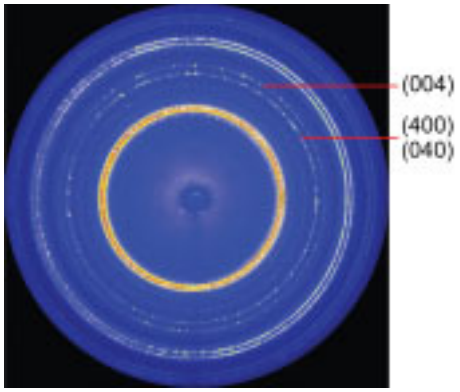
Die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen umfasste mehrere Schritte und gilt separat für jede Polfigur. Aus jeder der 61 Aufnahmen werden die Intensitäten auf dem entsprechenden Ring ausgelesen. Dabei werden die Intensitäten aus dem Bereich $\Delta\gamma$ aufsummiert und dem Wert $\gamma_{\omega,i}^{hkl}$ zugewiesen. Die Korrektur der erhaltenen Intensitäten $\gamma_{\omega,i}^{hkl}$ erfolgte auf zwei Weisen. Zum einen muss die mit der Zeit abnehmende Primärstrahlintensität beachtet werden. Dafür wurden in jeder Aufnahme die Intensitäten in einem großen definierten Bereich zwischen zwei Ringen aufsummiert und mit diesem Wert die jeweilige



a)



b)



c)

Abbildung 3.4: a) Prinzip (Zeichnung *R. Tamm*) der Synchrotrontexturmessung. b) Debye-Scherrer-Ringe eines kfz-Gitters (nanokristalline Kupferprobe) sowie die prinzipielle Auswertung der Aufnahmen. c) Farbige Darstellung der Debye-Scherrer-Ringe eines NiMnGa-Polymer-Komposits.

Aufnahme normiert. Danach erfolgte die zweite Korrektur. Der Untergrund wurde für jedes $\gamma_{\omega,i}^{hkl}$ aus den Randbereichen der Debye-Scherrer-Ringe ermittelt und anschließend abgezogen. Da jedes $\gamma_{\omega,i}^{hkl}$ für eine bestimmte Probenrichtung steht, können die Textur und damit die Polfiguren der Probe berechnet werden.

Tabelle 3.7: Die verwendete Synchrotronstrahlungsquelle.

Labor	DESY, Hasylab
Messplatz	DORIS III, BW5
Teilchen	Positronen
Wellenlänge	100 keV (0,124 Å)
Strahlquerschnitt	v x h =(2,5 x 3,5) mm^2
Auswerteprogramm	RAWTEX (von *Ulf Garbe)*

Kapitel 4

NiMnGa: Einkristall, dünne Schichten und Bänder

Ein NiMnGa-Einkristall gilt als Referenzmaterial für jede Untersuchung an MSM-Materialien. In diesem Kapitel werden speziell die strukturellen und magnetischen Domänen eines $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristalls diskutiert, der aufgrund seiner ähnlichen Zusammensetzung vergleichbare Eigenschaften mit den im nächsten Kapitel besprochenen NiMnGa-Fasern haben sollte. Die Ergebnisse werden mit dünnen epitaktischen NiMnGa-Schichten verglichen. Der Einfluss der Korngröße auf die martensitische Umwandlungstemperatur wird anhand von rascherstarrten NiMnGa-Bändern untersucht.

4.1 Zwillingsgrenzen und magnetische Domänen

Wie Abbildung 4.1 zeigt, ist der $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristall bei Raumtemperatur martensitisch und ferromagnetisch. Die hysteretische, martensitische Umwandlung findet zwischen 41°C und 51°C statt und die Curietemperatur ist $T_C = 102$°C. Typisch für das System NiMnGa ist die, im Vergleich zum Austenit etwa 10% höhere Sättigungsmagnetisierung des Martensits [12].

Abbildung 4.2 zeigt das Beugungsbild der martensitischen Kristallstruktur des NiMnGa-Einkristalls. Die Hauptreflexe können mit einer tetragonalen Einheitszelle der Raumgruppe $I4/mmm$ (139) und den Gitterparametern $a = b = 4,1977(10)$ Å und $c = 5,5822(7)$ Å ($V = 98,36(4)$ Å^3) indiziert werden. Die zusätzlichen Satellitenreflexe können mit einem Modulationsvektor $q = \alpha a^*$ mit $\alpha = 0,200(1)$ beschrieben werden. Der rationale α-Wert zeigt das Vorhandensein eines kommensurablen 5M Martensits an.

Die polierten Flächen des NiMnGa-Einkristalls sind parallel zu den kristallographischen {100}-Ebenen des Austenits. Die folgenden strukturellen und magnetischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, bei der der ferromagnetische 5M Martensit vorliegt. Aus der EBSD-Karte in Abbildung 4.3 ist ersichtlich, dass der Einkristall aus verschiedenen Zwillingsvarianten besteht. Alle Zwillingsgrenzen sind gerade und zeigen die bekannte Missorientierung von 86° $<110>_{I4/mmm}$ (gekennzeichnet durch schwarze Linien).

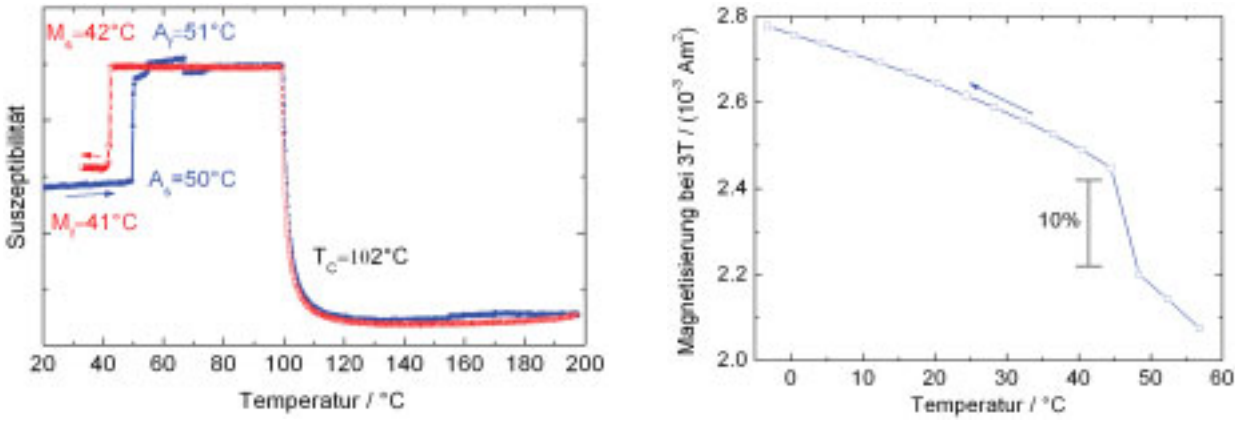


Abbildung 4.1: Temperaturabhängige a) Suszeptibilität und b) Sättigungsmagnetisierung (VSM-Messung) des $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristalls. Die Sättigungsmagnetisierung des Martensits ist etwa 10 % größer als die des Austenits.

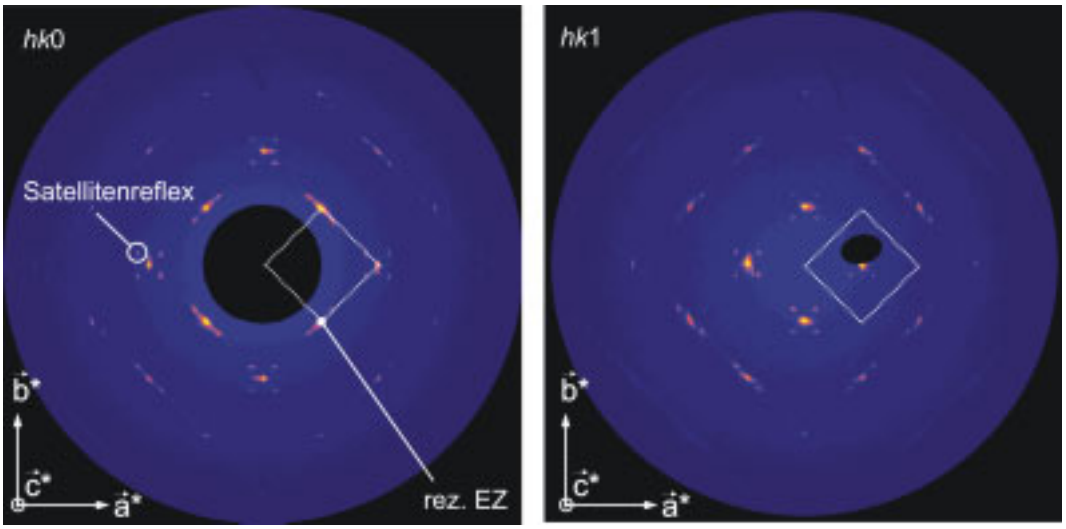


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktometrie am $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristall (Flächendetektor, $\lambda_{Mo-K\alpha} = 0,71069$ Å, $T = 300$ K, $2\theta = 12 - 66°$, $\phi = 0 - 360°$, $\Delta\phi = 1°$). Die Abbildungen zeigen die errechneten $hk0$- und $hk1$-Schnitte sowie die Einheitszelle im reziprogen Raum. In Kooperation mit *T. Leisegang (TU Dresden, Institut für Strukturphysik).*

Von den drei möglichen Zwillingsvarianten im 5M Martensit (tetragonal) liegen hauptsächlich nur die zwei Varianten vor, deren leichte Magnetisierungsachse c hier in der Bildebene entweder horizontal oder vertikal orientiert ist (mit A und B gekennzeichnet in Abb. 4.3). Diese Konfiguration mit nur zwei Zwillingsvarianten vermeidet eine gegenseitige Behinderung der Zwillingsgrenzen bei ihrer Bewegung, wodurch dieser Einkristall MIR im gesamten Volumen zeigen kann. Dieser Variantenzustand wurde durch eine entsprechende mechanische oder magnetische Vorbehandlung erreicht (Auswahl bestimmter Zwillingsvarianten), entweder während der Umwandlung zum Martensit oder durch ein „Trainieren“ im Martensit. Auf der linken Seite in Abbildung 4.3 sind zusätzlich mehrere dünne Zwillingslamellen erkennbar, deren c-Achse senkrecht zur Bildebene liegt (mit C gekennzeichnet).

Die leichte Magnetisierungsachse c liegt für die „rosa“ und „grauen“ Zwillingsvarianten, abgesehen von einer geringen Missorientierung, in etwa parallel zur Kristalloberfläche. Die geringe Missorientierung, die für die „rosa“ and „grauen“ Zwillingsvarianten $(4 \pm 2)^\circ$ beträgt, führt aus Gründen der Streufeldenergieminimierung zur Bildung von Lanzettendomänen auf der Kristalloberfläche, wie die MFM-Aufnahmen in Abbildung 4.3b zeigen. Die Lanzettendomänen werden auch als zusätzliche Domänen (engl. supplementary domains) bezeichnet, da sie nur auf der Oberfläche existieren und der grundsätzlichen Domänenstruktur, die ihrerseits ohne eine Missorientierung allein bestehen würde, überlagert sind. Durch die Lanzettendomänen wird ein Teil des magnetischen Flusses, der aufgrund der Missorientierung aus der Kristalloberfläche austreten würde, zurück in das Probenvolumen geführt. Im vorliegenden Fall werden die kegelförmigen Lanzettendomänen auf der Kristalloberfläche aufgrund der Missorientierung nur auf einer Seite der dünnen Zwillingslamellen gebildet.

Die geraden Zwillingsgrenzen im $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristall sind eine Folge des internen und externen spannungsfreien Zustands des Einkristalls. Ist das nicht der Fall, kann es zur Bildung von nicht geraden Zwillingsgrenzen kommen. Abbildung 4.4 zeigt dünne, epitaktische NiMnGa-Schichten, eine $Ni_{52}Mn_{23}Ga_{25}$-Schicht auf einem festen MgO-Substrat und eine freie $Ni_{51}Mn_{23}Ga_{26}$-Schicht, in denen entweder durch das feste Substrat oder durch interne Defekte geschwungene Zwillingsgrenzen entstehen. Prinzipiell können gerade, wie auch geschwungene Zwillingsgrenzen beweglich sein, da sowohl der $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristall mit seinen geraden Zwillingsgrenzen als auch die dünne Schicht aus Abbildung 4.4a mit den geschwungenen Zwillingsgrenzen MIR zeigen [66, 20].

Die freie Schicht in Abbildung 4.4b zeigt kein MIR, da hier Defekte die Zwillingsgrenzenbewegung zu stark behindern. In dieser Schicht sind die senkrecht zur Schichtebene liegenden Zwillingsgrenzen gerade (Zwillingsgrenzen zwischen Varianten mit c-Achse in der Schichtebene, „rosa“ und „graue“ Varianten). Alle anderen Zwillingsgrenzen sind geschwungen. Sie vermitteln einen Wechsel der c-Achse von senkrecht zu parallel zur Schichtebene und die Zwillingsgrenzenebene hat einen Winkel von 45°und Schichtebene.

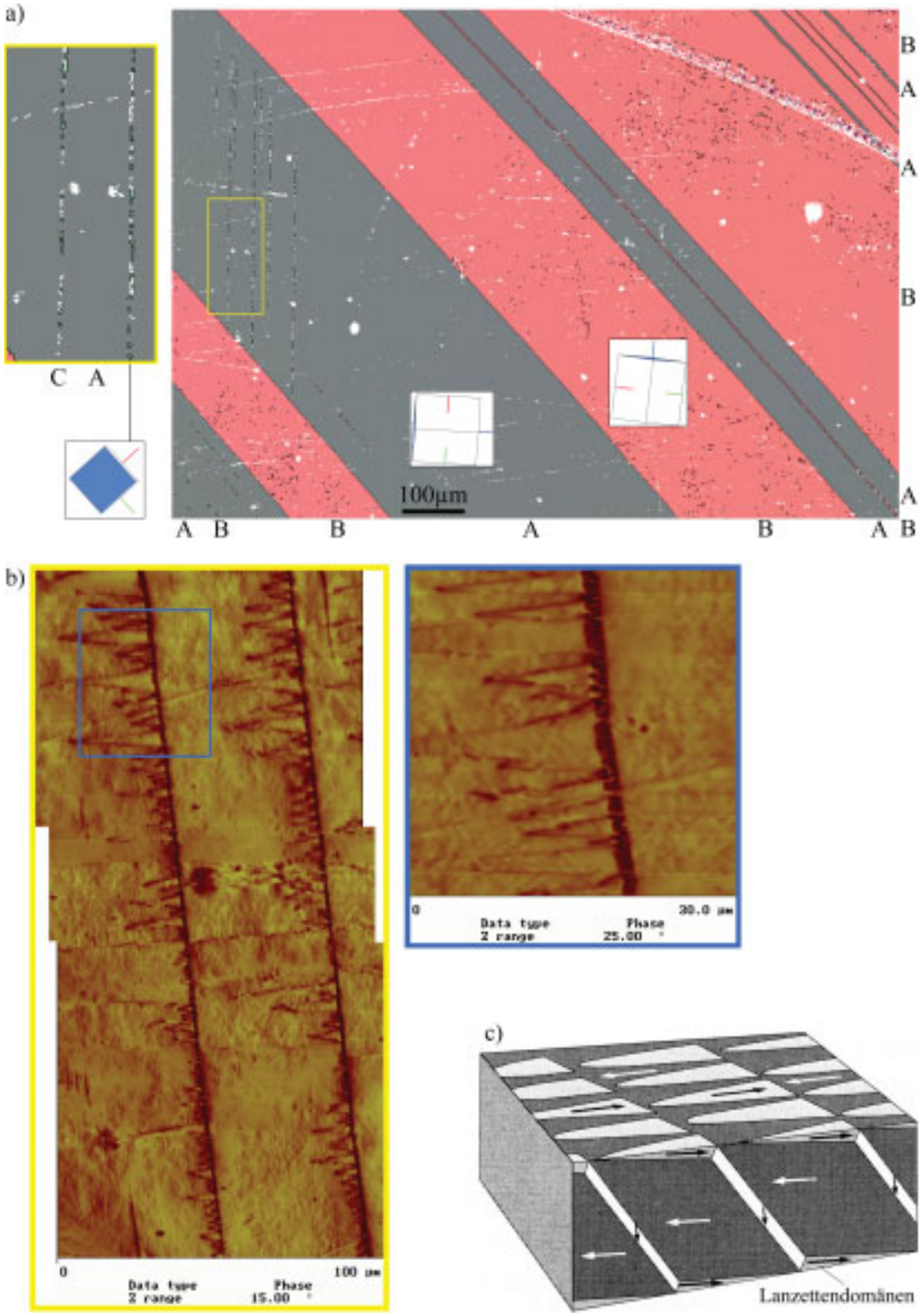


Abbildung 4.3: $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristall. a) EBSD-Karte von einem etwa 1,2x0,9 mm^2 großen Bereich (Schrittweite=1 μm; Farbkodierung „Euler“, siehe Abschnitt 3.2) sowie die Orientierungen der I4/mmm Einheitszelle (blaue Achse und Fläche kennzeichnen c-Achse). b) MFM-Aufnahme des vergrößerten, gelb markierten Bereichs mit einer weichmagnetischen Spitze, deswegen Domänengrenzenkontrast (MFM mit Unterstützung von *K. Khlopkov (IFW Dresden)*). c) Lanzettendomänen [65].

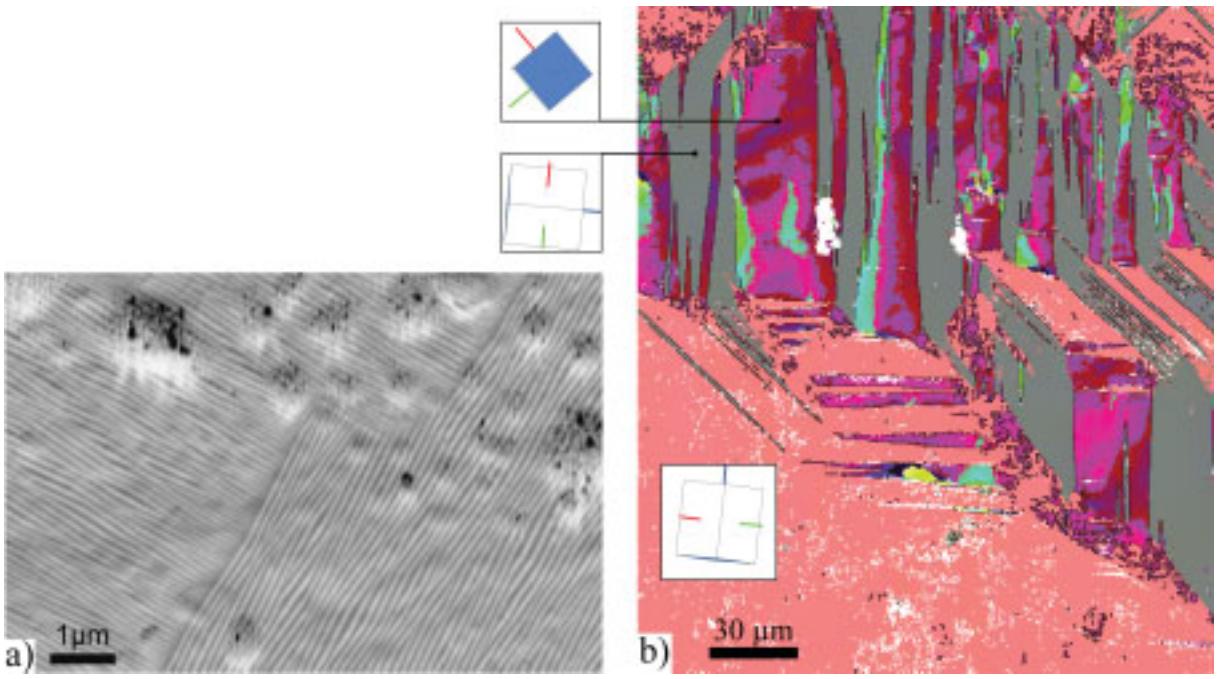


Abbildung 4.4: REM-Untersuchung an dünnen NiMnGa-Schichten. a) Rückstreuelektronenkontrast einer $Ni_{52}Mn_{23}Ga_{25}$-Schicht auf einem MgO-Substrat zeigt viele, dünne und geschwungene Zwillingslamellen. b) EBSD-Karte einer freien $Ni_{51}Mn_{23}Ga_{26}$-Schicht (0,4 μm Schrittweite, Farbkodierung „Euler"). Die $I4/mmm$ Einheitszelle zeigt die Orientierung der drei verschiedenen Zwillingsvarianten. Die starken Farbschwankungen für die Varianten mit c-Achsenorientierung senkrecht zur Schichtebene entsprechen nur einer geringen Missorientierung von $\approx 2°$.

4.2 Korngrößenabhängigkeit der martensitischen Phasenumwandlung

Die martensitische Phasenumwandlungstemperatur (T_m) im NiMnGa-System ist sehr stark von der chemischen Zusammensetzung, aber nur wenig von der atomaren Ordnung abhängig [10, 67]. Des weiteren wurde von *Albertini et al.* [68] und *Heczko et al.* [51] eine Erhöhung der martensitischen Umwandlungstemperaturen beim Glühen (800 °C) von schmelzextrahierten NiMnGa-Bändern gefunden. Auch im Rahmen dieser Arbeit zeigt sich der gleiche Effekt an schmelzextrahierten NiMnGa-Fasern (siehe Kapitel 5). Die Gründe für diese Temperaturerhöhung sind jedoch noch nicht vollständig geklärt. *Heczko et al.* haben dafür mehrere mögliche Erklärungen vorgeschlagen [51]. So kann sich durch die Glühung die atomare Ordnung (hat jedoch nach *Segui et al.* wenig Einfluß [67]) oder die chemische Zusammensetzung ändern, z.B. durch Verdampfen von Mangan oder durch das Auflösen von Ausscheidungen oder Inhomogenitäten. Wie in Kapitel 5 gezeigt werden wird, verändern sich die T_m auch dann durch eine Glühung, wenn die Änderung der chemischen Zusammensetzung mit Sicherheit als Hauptgrund ausgeschlossen werden kann.

Eine andere Erklärung für die Änderung von T_m durch Glühen könnte in unterschiedlichen Korngrößen vor und nach der Glühung liegen. Das Gefüge entstand beim Abkühlen

aus der Schmelze und das Erstarren erfolgte in der kubischen Kristallstruktur des Austenits. Die Umwandlung eines Korns vom Austenit in den Martensit würde durch die unterschiedlichen Kristallstrukturen eine Formänderung des Korn bewirken. Da die Körner aber von anderen Körnern umgeben sind, würde diese Umwandlung zum Aufbau von Spannungen führen, die durch die Generierung von Zwillingen reduziert werden können (selbstakkommodierender Martensit). Die Spannungen und die zusätzliche Energie, die nötig zur Generierung der Zwillinge ist, würden in kleinen und an ihrer Ausdehnung sehr begrenzten Körnern eine größere Triebkraft und damit eine größere Unterkühlung für die Umwandlung zum Martensit notwendig machen, was zu einer Verringerung von T_m führt.

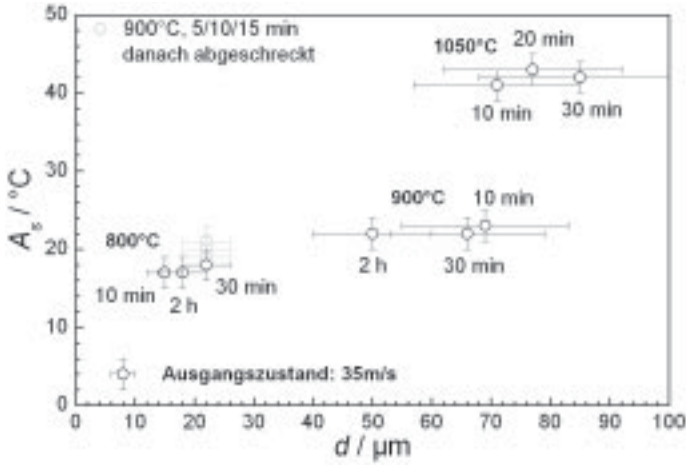
Solch eine Berechnung wurde von *Waitz et al.* für nanokristallines NiTi (thermische Formgedächtnislegierung) durchgeführt [69]. Ihre Experimente zeigen, dass Körner unterhalb einer kritischen Korngröße sich nicht mehr in den Martensit umwandeln lassen. Durch eine Modellierung der martensitischen Phasenumwandlung unter Einbeziehung der unterschiedlichen Energieterme (wie chemische Triebkraft, Zwillings- und Korngrenzen, Verzerrungsenergien, usw.) konnten sie zeigen, dass sich mit kleiner werdender Korngröße die Energiebarriere für die Umwandlung vom Austenit zum Martensit erhöht. Das macht für die Umwandlung zum Martensit eine größere chemische Triebkraft, d.h. einen größeren Unterschied der freien Entalphien von Martensit und Austenit notwendig und entspricht einer Verringerung von T_m. Für Körner, die kleiner als eine kritische Korngröße sind, ist die zur Verfügung stehende chemische Triebkraft, auch bei weiterem Abkühlen, immer kleiner als die zu überwindende Energiebarriere. Dadurch kommt es nicht zur Umwandlung in den Martensit.

Das höchstwahrscheinlich T_m tatsächlich von der Korngröße abhängt, zeigt Abbildung 4.5. Dargestellt ist die Abhängigkeit zwischen der mittleren quadratischen Korngröße und der Austenit-Start-Temperatur A_s von rascherstarrten $Ni_{50,9}Mn_{27,5}Ga_{21,6}$-Bändern vor und nach verschiedenen Glühbehandlungen. Um sicher zu stellen, dass die chemische Zusammensetzung aller Proben gleich ist, stammen alle untersuchten Bänder von dem selben Rascherstarrungsexperiment (35 m/s Oberflächengeschwindigkeit des Chromrads). Auch liefert Rascherstarren im allgemeinen sehr homogene Zusammensetzungen. Obwohl die atomare Ordnung nur einen geringen Einfluss auf T_m zu haben scheint [67], wurde versucht, durch Glühen oberhalb der $L2_1$-Ordnungstemperatur ($L2_1$ Ordnung unterhalb 700°C-800°C) gefolgt von einem immer gleichen und langsamen Abkühlen, die atomare Ordnung für alle Proben gleich zu halten. Ausnahme besteht für einige bei 900 °C geglühte Proben. Auffällig ist dabei der Korngrößenunterschied für 900 °C geglühte Proben zwischen langsamer und sehr schneller Abkühlung (Abb. 4.5a). Eine Ursache hierfür könnte sein, dass bei langsamer Abkühlung die Probe länger höheren Temperaturen ausgesetzt ist, was tendenziell zu mehr Kornwachstum führt.

Somit unterstützen die Ergebnisse in Abbildung 4.5 die oben erwähnte Annahme und die Berechnungen von *Waitz et al.*. Die Korngrößenabhängigkeit von T_m ist besonders ausgeprägt für kleine Korngrößen. Es kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass zumin-

dest ein Teil der T_m-Änderungen durch eine Zusammensetzungsänderung (durch Homogenisieren von Ausscheidungen / Inhomogenitäten) oder ein Versetzungsausheilen bewirkt werden. Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch die Tatsache, dass das Glühen bei fester Temperatur für verschiedene Zeiten nur dann eine T_m-Änderung hervorruft, wenn sich gleichzeitig die Korngröße ändert.

a)



b)

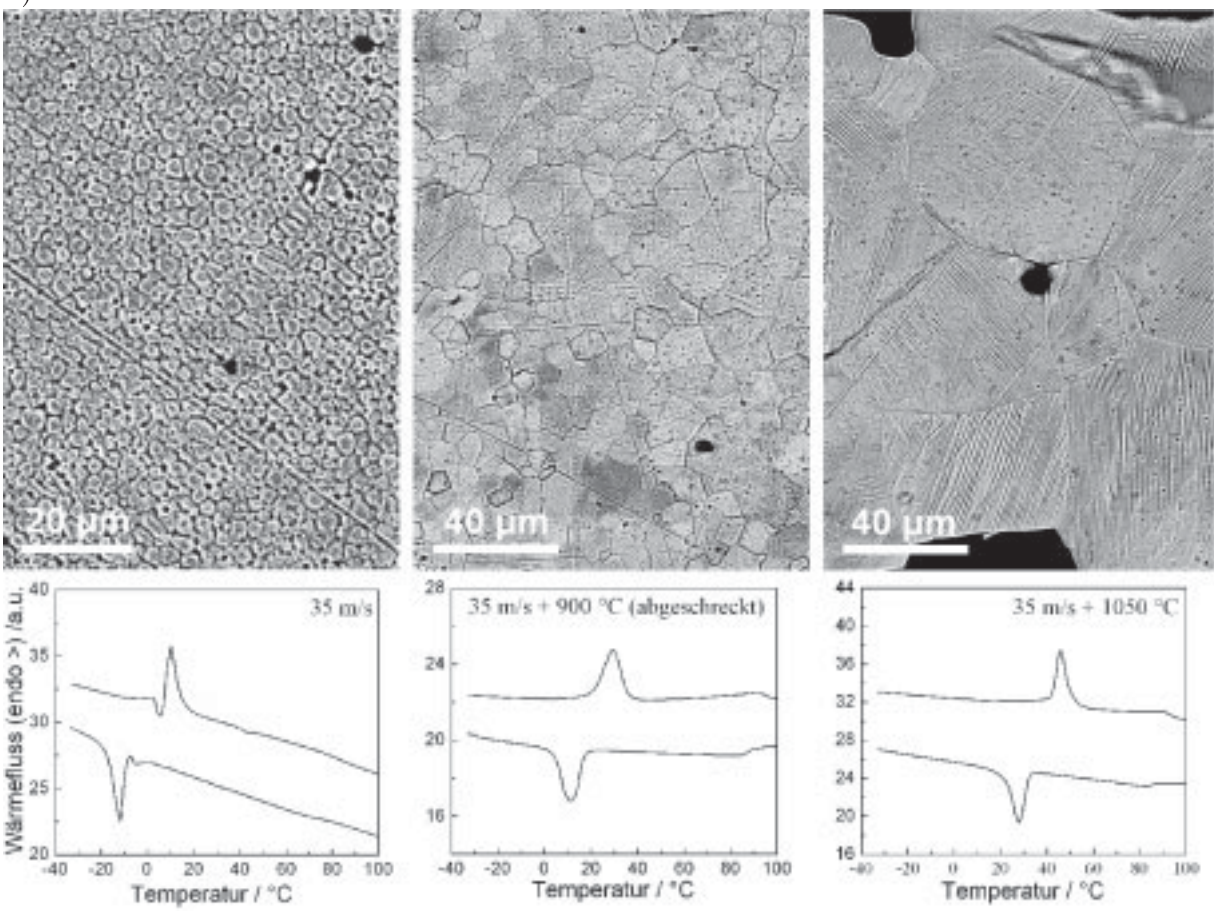


Abbildung 4.5: a) Abhängigkeit der Austenit Starttemperatur A_s von der mittleren quadratischen Korngröße d. Mit steigendem d erhöht sich A_s. Nach der jeweiligen Glühung wurde die Probe langsam im Ofen abgekühlt. Eine Ausnahme besteht für die grauen Messpunkte, hier wurde die Proben nach der Glühung abgeschreckt. Korngröße wurde duch Vergleich mit Beispielgefügebildern ermittelt (DIN EN ISO 643). Auch aufgrund der inhomogenen Korngröße wurde ein relativ großer Fehler angenommen. b) Beispiele für Korngröße (REM, BSE-Kontrast) und T_m (DSC-Signal) für den Ausgangszustand, nach einer 900°C und nach einer 1050°C Glühung.

Kapitel 5

NiMnGa: schmelzextrahierte Fasern

Die schmelzextrahierten NiMnGa-Fasern dienen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von NiMnGa-Polymer-Kompositen. Die Fasern haben eine Länge von etwa 1 cm und einen Durchmesser von etwa 60 μm. Eine nasschemische Analyse (ICP-OES) lieferte eine chemische Zusammensetzung von $Ni_{50,9}Mn_{27,1}Ga_{22,0}$ (At. %). Dieses Kapitel beschreibt die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Fasern, besonders auch im Hinblick auf ihre Eignung für polymergebunde Komposite.

5.1 Gefüge

Die Fasern sind nach der Tiegelschmelzextraktion polykristallin mit einer Korngröße von ca. 5 μm (Abb. 5.1a). Die Körner weisen eine hohe Dichte an Zwillings- bzw. Phasengrenzen auf. Da für die Anwendung in Kompositen einkristalline Teilchen erwünscht sind, wurden die Fasern bei 1100°C für zwei Stunden geglüht. Die Fasern sind nach der Glühung weiterhin polykristallin, jedoch liegt die Korngröße im Bereich des Faserdurchmessers, bei etwa 60 μm (Abb. 5.1b sowie 5.2). Die Vergrößerung oben rechts in Abbildung 5.1b zeigt eine Substruktur innerhalb der hellen Zwillinge, die vermutlich die magnetische Domänenstruktur widerspiegelt. Ähnliche Beobachtungen im REM an NiMnGa-Einkristallen wurden auch von *Ge et al.* berichtet [70].

Die Korn- und Korngrenzenstruktur der geglühten bei Raumtemperatur martensitischen (5M) Fasern wurde auch mittels EBSD untersucht. In allen EBSD-Orientierungskarten in diesem Kapitel sind die Abweichungen der kristallographischen c-Achse von der Faserachse durch das Farbspektrum kodiert und Zwillingsgrenzen (Missorientierung 86.4° $<110>_{I4/mmm}$) durch schwarze Linien dargestellt. Die EBSD-Untersuchung an den Fasern zeigt verzwillingte, martensitische Körner mit einer hohen Zwillingsgrenzendichte an den Korngrenzen (Abb. 5.3). Die Zwillingsgrenzen sind zum Teil in der Nähe von Korngrenzen geschwungen, wie es auch schon in NiMnGa-Schichten beobachtet wurden (siehe Abschnitt 4.1). Die Zwillinge werden während der martensitischen Umwandlung gebildet, um die Inkompatibilität und die daraus resultierenden Verspannungen an den Korngrenzen des im austenitischen Zustand gebildeten Gefüges zu reduzieren (siehe Abschnitt 4.2).

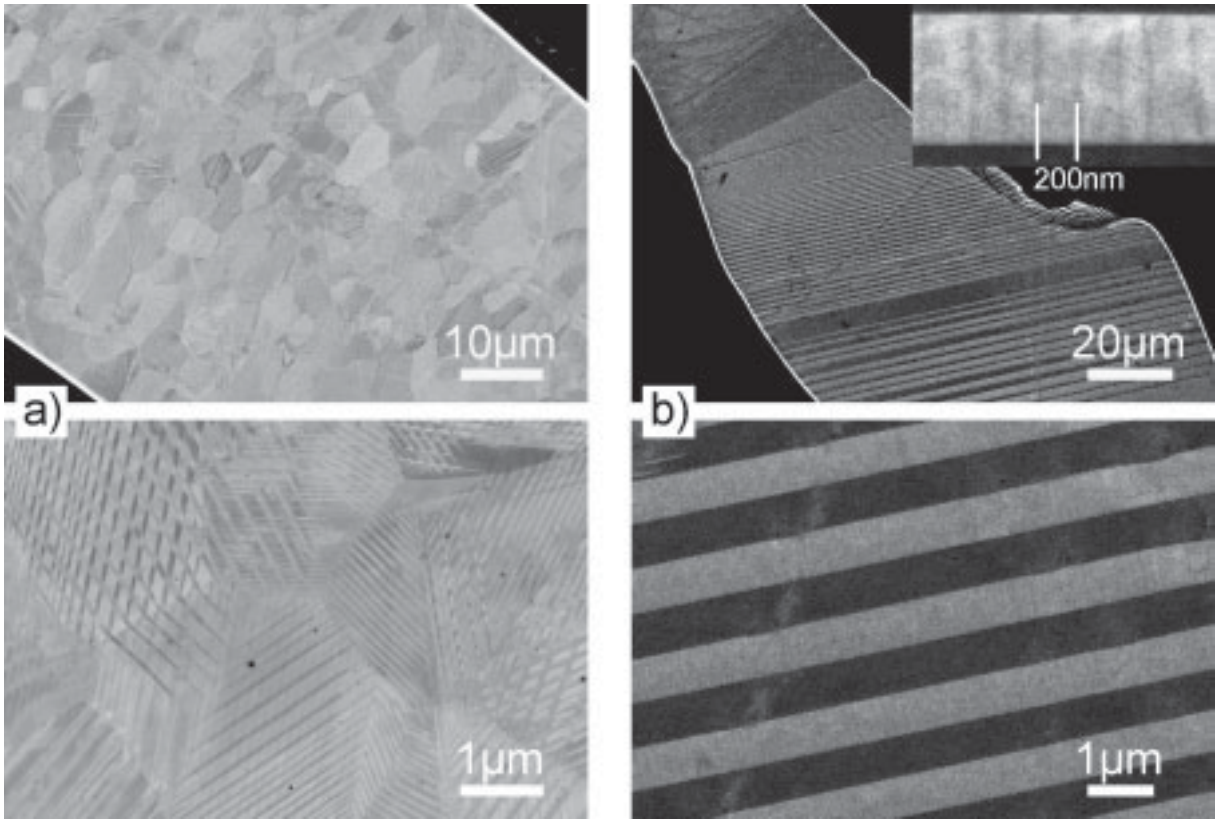


Abbildung 5.1: BSE-Kontrast (REM) der NiMnGa-Fasern a) vor und b) nach der Glühung bei 1100°C. Die Vergrößerung oben rechts zeigt eine Substruktur innerhalb der hellen Zwillinge, die vermutlich die magnetische Domänenstruktur widerspiegelt.

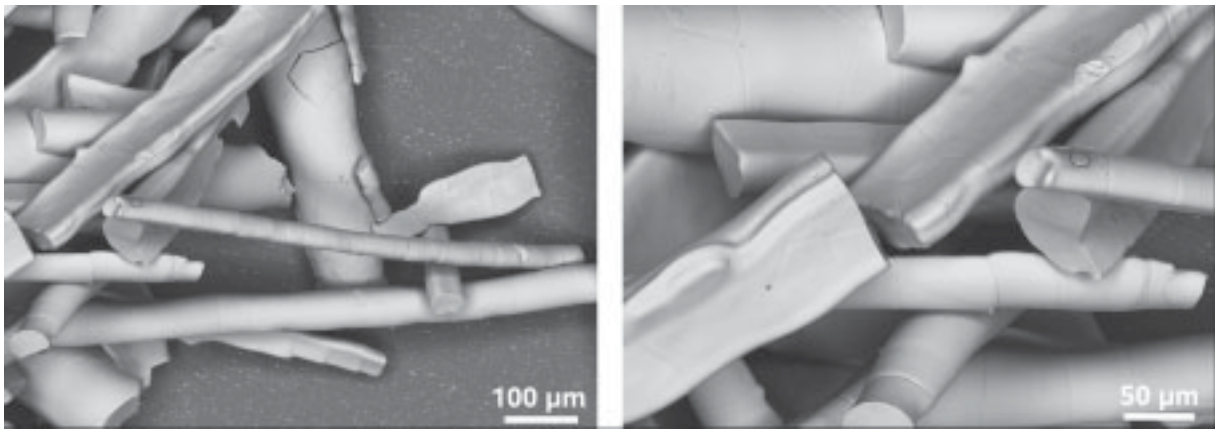


Abbildung 5.2: BSE-Kontrast (REM) ganzer NiMnGa-Fasern nach der Glühung bei 1100°C. Die Anordnung der Körner entlang der Faserachse ist für unterschiedlich dicke Fasern zu erkennen.

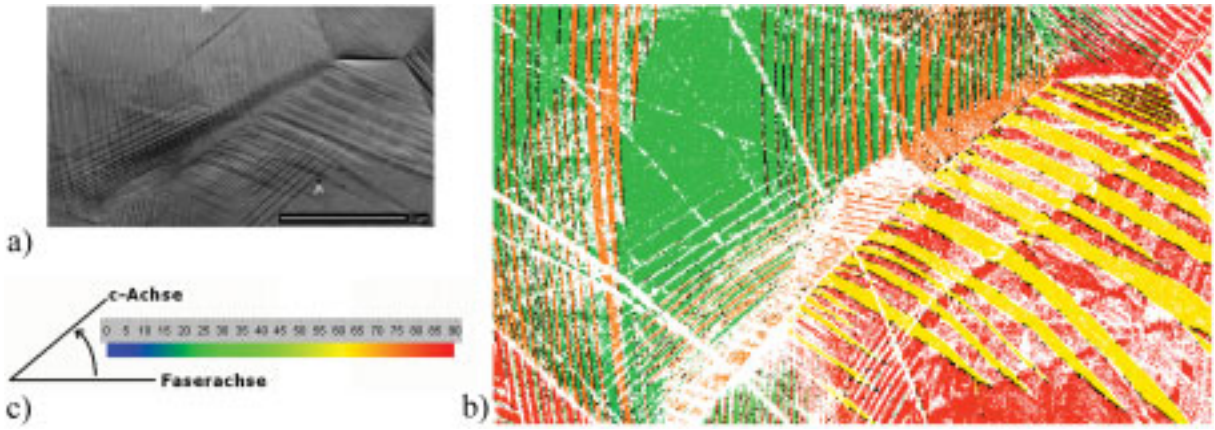


Abbildung 5.3: a) SE-Kontrast im REM eines Teils einer geglühten Faser sowie b) die zugehörige EBSD-Karte. c) Farbkodierung aller folgenden EBSD-Karten. Die Winkelabweichung der kristallographischen c-Achse von der Faserachse (0°-90°) wird durch das Farbspektrum ausgedrückt (0°-90°=blau-grün-gelb-rot).

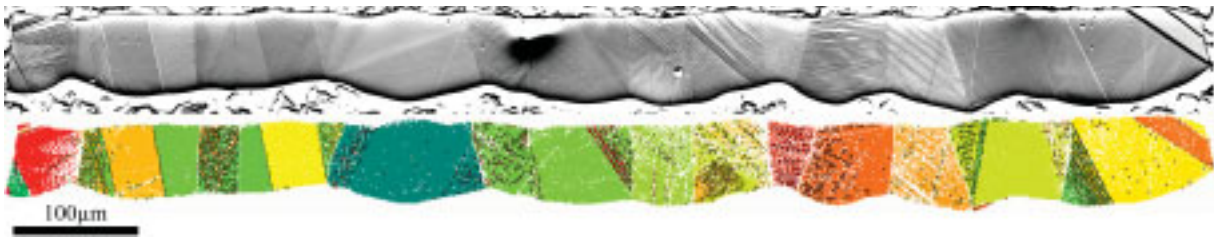


Abbildung 5.4: BSE-Kontrast (oben) und zugehörige EBSD-Karte (unten) einer geglühten Faser.

Die EBSD-Karte einer vollständigen Faser in Abbildung 5.4 zeigt, dass keine bevorzugte kristallographische Orientierung der Körner entlang der Faserachse besteht. Demzufolge gibt es keine Korrelation von kristallographischer Orientierung weder zur Kornform noch zur Faserachse, was später für Kapitel 6 wichtig sein wird.

5.2 Phasenumwandlungen

Das Glühen der Fasern beeinflusst nicht nur die Korngröße. Die Phasenumwandlungstemperaturen T_m und T_C der geglühten Fasern sind höher als die der ungeglühten: $\triangle T_m$=15-28 K und $\triangle T_C$=10 K (Tabelle 5.1). Abbildung 5.5a zeigt die charakteristischen Veränderungen des Wärmeflusses, der Magnetisierung und der Suszeptibilität während der Phasenumwandlungen.

Eine Änderung der chemische Zusammensetzung, durch Verdampfen von Mangan oder durch Auflösen von Ausscheidungen/Inhomogenitäten [51] ist als Hauptgrund unwahrscheinlich. Zum einen liefert das Schmelzextraktionsverfahren eine relative gute Zusammensetzungshomogenität. Auch die Zusammensetzung der geglühten und nicht geglühten NiMnGa-Fasern unterscheidet sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht (für ICP-OES

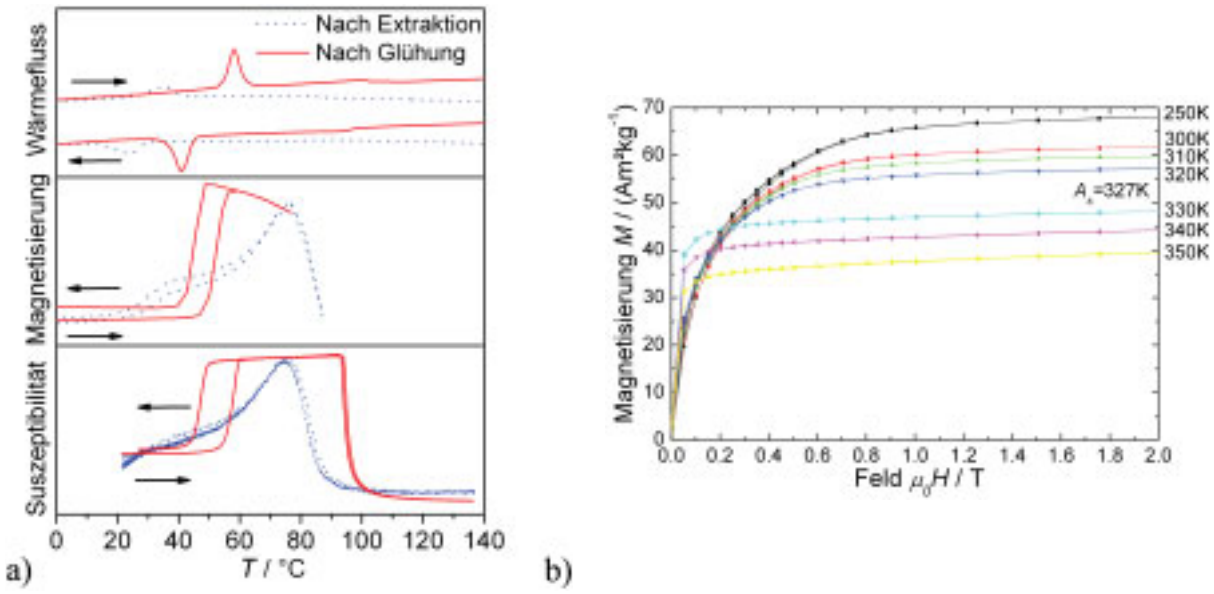


Abbildung 5.5: a) Analyse der NiMnGa-Fasern vor und nach der Glühung bei 1100°C mittels DSC (oben), SQUID Magnetometer (mitte) und Suszeptometer (unten). b) $M(H)$-Abhängigkeiten der geglühten Fasern für verschiedene Temperaturen, die schrittweise durch Aufheizen vom Martensit (erste Temperatur 250 K) angefahren wurden.

etwa $\pm 0,1$ At.%/M.%). Falls es Heterogenitäten in den Fasern geben sollte, muss deren Größe und Volumen sehr klein sein, da sie weder in den REM- noch in den Röntgenuntersuchungen (Ausscheidungen mit anderer Phase) beobachtet werden können. Aufgrund der starken Zusammensetzungsabhängigkeit von T_m [10], könnten die hier noch möglichen geringen Änderungen der Zusammensetzung zu einer T_m-Verschiebung von einigen Grad ($\leq 5°C$) führen.

Wie in Abschnitt 4.2 ausgeführt wurde, ist der Grund für die Änderung von T_m mit hoher Wahrscheinlichkeit die unterschiedliche Korngröße in den Fasern vor und nach der Glühung. Vor der Glühung sind die Körner klein und umgeben von anderen Körnern. Nach der Glühung hingegen liegen große Körner vor, die sich meist über den gesamten Faserdurchmesser erstrecken und nur von zwei Seiten begrenzt sind. Abbildung 5.1 lässt vermuten, dass die Zwillingsgrenzendichte in den Fasern vor der Glühung erheblich höher ist als danach. Auch Abbildung 5.3 zeigt, wie die Zwillingsgrenzendichte vor allem in der Nähe von Korngrenzen erhöht ist.

Abbildung 5.5b zeigt das Magnetisierungsverhalten $M(H)$ der geglühten Fasern für verschiedene Temperaturen. Typisch für NiMnGa-Legierungen ist, dass der Martensit aufgrund der höheren magnetokristallinen Anisotropie schwerer zu magnetisieren ist als der Austenit. Die Sättigungsmagnetisierung des Martensits ist um etwa 10% höher als die des Austenits (vgl. Abb. 4.1b).

In Abbildung 5.5 wurden das $M(T)$- und $M(H)$-Verhalten vieler Fasern diskutiert. Eine einzelne Faser besteht aus einigen zehn Körnern. Die hochaufgelöste $M(T)$-Messung einer einzelnen Faser in Abbildung 5.6 zeigt, dass sich die martensitische Phasenumwand-

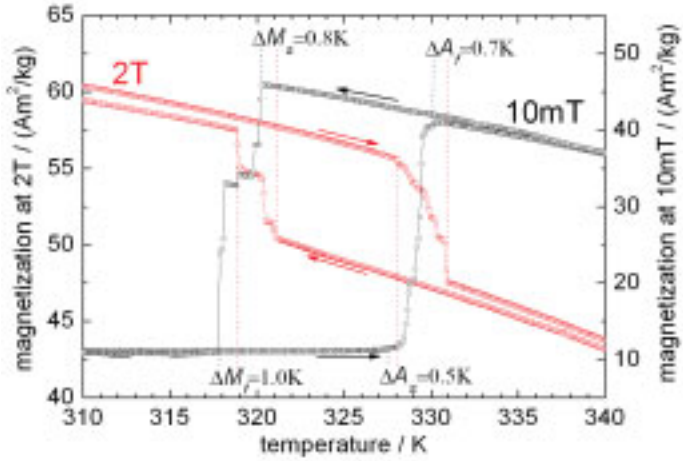


Abbildung 5.6: VSM-Messung einer einzelnen, freien NiMnGa-Faser (Faser von Abbildung 5.9). Die $M(T)$-Abhängigkeit zeigt die schrittweise martensitische Phasenumwandlung und die magnetfeldinduzierte Verschiebung der Umwandlungstemperaturen.

lung in beiden Richtungen in mehreren Sprüngen vollzieht. Da ein solches Verhalten in der Regel nicht an Einkristallen beobachtet wird, liegt die Vermutung nahe, dass die Sprünge durch leicht unterschiedliche Umwandlungstemperaturen der Körner hervorgerufen werden. Obwohl die Präparationsmethode der Fasern eine sehr homogene Zusammensetzungsverteilung liefert, könnten selbst geringste Abweichungen diese Sprünge erklären. Der oben erwähnte Korngrößeneffekt sollte hier keine entscheidende Rolle spielen, da alle Körner nahezu frei und etwa gleich groß sind.

Die $M(T)$-Abhängigkeit in Abbildung 5.6 wurde für zwei Magnetfelder $\mu_0 H$ gemessen, 10 mT und 2 T. Im Vergleich zur Messung bei 10 mT sind die T_m im 2 T Sättigungsfeld um etwas weniger als 1K zu höheren Temperaturen verschoben. Der Grund für die Verschiebung der T_m liegt in der etwa 10 % höheren Sättigungsmagnetisierung M_{sat} der Martensitphase. Dadurch ist im Sättigungsfeld die Zeemanenergie $-M_{sat} \cdot H$ des Martensits geringer als die des Austenits. Die geringere Energie des Martensits im Magnetfeld erhöht die thermodynamischen Gleichgewichtstemperaturen $T_m^{M \to A}$ und $T_m^{A \to M}$ und damit auch die gemessenen A_s, A_f, M_s und M_f (siehe Abschnitt 2.1). Die theoretische Temperaturverschiebung ΔT ergibt sich nach *Vasil'ev et al.* [30] zu

$$\Delta T = \Delta M_{sat} H T_m / Q = (0,8 \pm 0,2)\mathrm{K}, \tag{5.1}$$

mit $\mu_0 \Delta M_{sat} = (0,07 \pm 0,01)\mathrm{T}$, $\mu_0 H = 2\mathrm{T}$, $T_m = T_m^{10mT} = 323,96\mathrm{K}$ und $Q = (5,5 \pm 0,2)\mathrm{J/g}$ (aus DSC-Messung ermittelt). Die mittlere gemessene Temperaturverschiebung ΔT_m ergibt sich zu

$$\begin{aligned} T_m &= (M_f + M_s + A_s + A_f)/4 && (5.2)\\ T_m^{10mT} &= (317,8 + 320,3 + 327,6 + 330,2)\mathrm{K}/4 = 323,96\ \mathrm{K} && (5.3)\\ T_m^{2T} &= (318,8 + 321,1 + 328,1 + 330,9)\mathrm{K}/4 = 324,73\ \mathrm{K} && (5.4)\\ \Delta T_m &= T_m^{2T} - T_m^{10mT} = 0,8\ \mathrm{K}. && (5.5) \end{aligned}$$

Tabelle 5.1: Phasenumwandlungstemperaturen und Kristallstrukturdaten bei Raumtemperatur der NiMnGa-Fasern vor und nach der Glühung bei 1100°C. Die T_m sind aus den Anfangs- und Endpunkten der DSC-Peaks und T_C durch Linienschnitt aus der Suszeptometermessung bestimmt.

	M_s/°C	M_f/°C	A_s/°C	A_f/°C	T_C/°C	Phase
Vor Glühung	30	15	26	41	88	$L2_1$ Austenit
						$a = 0,5826$ nm
Nach Glühung	45	37	54	61	98	5M Martensit
						$a' = 0,422$ nm
						$b' = 2,097$ nm
						$c' = 0,558$ nm
						$\gamma' = 90,23°$

Damit besteht eine gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Temperaturverschiebung.

5.3 Kristallstruktur

Das Ergebnis der bei Raumtemperatur durchgeführten Röntgenstrukturanalyse der Fasern vor und nach der Glühung zeigt Abbildung 5.7. Da T_m bei den ungeglühten Fasern in der Nähe der Raumtemperatur liegt, liegen beide Phasen, Austenit und Martensit, vor. Die geglühten Fasern enthalten nur noch Martensit, da die T_m über 37°C liegen. Die Hauptreflexe der vorliegenden 5M Martensitstruktur ergeben sich durch die tetragonale Verzerrung, mit $a = b > c$, der kubischen Einheitszelle des Austenits. Die zusätzlichen kleinen Reflexe ergeben sich durch die Modulation. Der Grund für die Aufspaltung einiger Reflexe, wie z.B. der bei 95-98°, liegt in der leichten Abweichung von der Tetragonalität mit $a \neq b$ und dem Winkel zwischen a und b, $\gamma \neq 90°$ [71].

Wird eine sinusförmige Modulation (5M) über fünf Unterzellen a', b', c' mit den Amplituden 0,0292nm für die Mn-Ga und 0,0324nm für die Ni Netzebene vorausgesetzt (aus [37]), kann durch Anpassen der Gitterkonstanten $(a', b', c', \alpha', \beta', \gamma')$ eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm gefunden werden. Die bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle 5.1 angegeben. Bei diesem Anpassungsprozess wurden die Atompositionen festgesetzt. Die angenommene sinusförmige Auslenkung stellt jedoch nicht die vollständige Beschreibung der Atomposition dar. Erlaubt man während der Anpassung kleine Abweichungen der Atompositionen von ihrer sinusförmigen Auslenkung, ergibt sich sogar eine noch bessere Übereinstimmung. Die Gitterkonstanten ändern sich dabei aber nur gering (max. 0,003 nm und 0,04°). Dass eine kleine Abweichung von der sinusförmigen Auslenkung energetisch sinnvoll sein kann, haben auch *Zayak et al.* in *ab initio* Berechnungen gefunden [38].

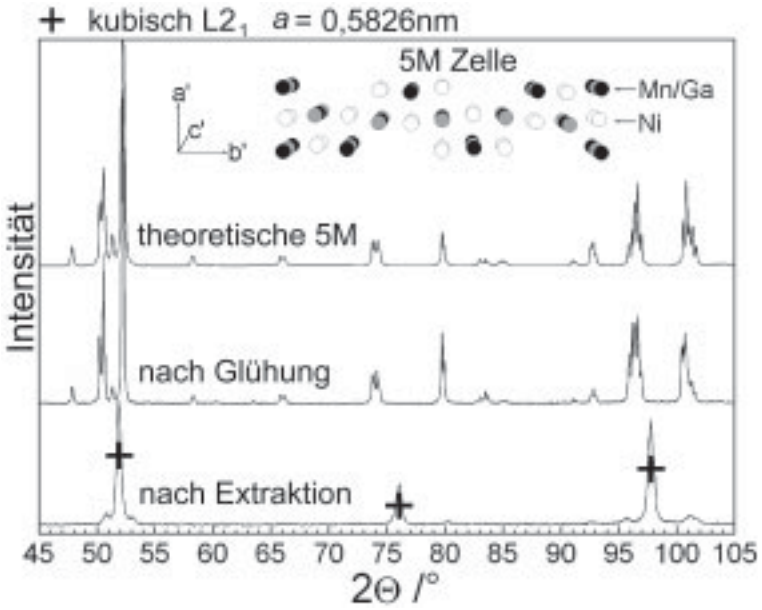


Abbildung 5.7: Röntgenstrukturanalyse bei Raumtemperatur der NiMnGa-Fasern vor und nach der Glühung bei 1100°C.

5.4 Magnetfeldinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung

Die geglühten Fasern sind bei Raumtemperatur ferromagnetisch und martensitisch. Es galt nun zu untersuchen, ob die Fasern MIR zeigen, was besonders für ihre Verwendung in Kompositaktuatoren wichtig ist. Die Faser in Abbildung 5.4 ist eingebettet in relativ hartes Epoxidharz (notwendig für Politur). Durch Anlegen eines Magnetfeldes ist deshalb keine signifikante MIR zu erwarten, da das zur Ausdehnung der Faser führen müsste. Durch das mehrmalige Anlegen eines Magnetfeldes von etwa 1,5 T in verschiedene Richtungen („Training“) kam es jedoch an einem Ende der Faser durch MIR zur Bildung einer dünnen Zwillingslamelle (Abb. 5.8). Die EBSD-Analyse des markierten Bereichs in Abbildung 5.8b zeigt die Orientierung der vier vorliegenden Zwillingsvarianten und die entsprechenden Zwillingsgrenzen (Abb. 5.8c). Wie durch die schwarzen Linien gekennzeichnet, haben der „gelbe“ und der „grüne“ Zwilling eine Missorientierung von 86,4° $<110>_{I4/mmm}$ zu einander, die durch die „grüne“ Zwillingsgrenze vermittelt wird. In diesem Fall erfolgt die 86,4° Rotation der Kristallstruktur um eine Achse etwa senkrecht zur Zeichnungsebene. Ebenso sind der „gelbe“ und der „orangene“ Zwilling durch die „orangene“ Zwillingsgrenze verbunden, wobei hier die Rotationsachse für die 86,4° Rotation in etwa innerhalb der Zeichnungsebene liegt.

Die neu entstandene „rote“ Zwillingslamelle hat bis auf eine Missorientierung von etwa 7° die gleiche Orientierung wie der „orangene“ Zwilling. Dieser spezielle Orientierungsunterschied entsteht durch die zwei fast senkrecht zueinander stehenden Zwillingsgrenzenebenen die vom „gelben“ zum „orangenen“ bzw. vom „gelben“ zum „roten“ Zwilling vermitteln. Um von dem „gelben“ zum „roten“ Zwilling zu gelangen, ist die gleiche Rotation der Kristall-

struktur notwendig wie vom „gelben“ zum „orangenen“ Zwilling, jedoch mit entgegengesetzter Drehrichtung (-86,4° mit Rotationsachse in Zeichnungsebene). Das erklärt den 7° Unterschied zwischen dem „orangenen“ und „roten“ Zwilling, $2 \cdot (90° - 86,4°) = 7,2°$. Die beobachteten Winkel zwischen den Zwillingsgrenzen ergeben sich durch die Projektion der Zwillingsgrenzenebenen auf die polierte Ebene (Abb. 5.8d).

Wird eine Faser, wie in Abbildung 5.9, nur an einem Ende fixiert, kann sie sich frei ausdehnen und MIR kann in vielen Bereichen der Faser auftreten. Dabei wurde die Faser durch Messen der $M(H)$-Abhängigkeit parallel und senkrecht zur Faserachse bis zur Sättigung magnetisiert (Abb. 5.10). Nach jeder Magnetisierung entlang einer Richtung der Faser wurden die Kornorientierungen an der Oberfläche entlang der gesamten freien Faserlänge (etwa 2800 μm) durch EBSD bestimmt (Abb. 5.9). Die in Abbildung 5.10 ersichtlichen, für MIR charakteristischen Sprünge in der $M(H)$-Abhängigkeit stammen hauptsächlich von drei Regionen in der Faser, jede etwa 100-200μm lang (Tabelle 5.2). Die drei Regionen I-III zeigen zusammen eine Dehnung von (24 ± 2) μm entlang der Faserachse. Die Dehnung der gesamten Faser entlang der Faserachse beträgt (29 ± 2) μm. Das entspricht bei einer freien Länge der Faser von $\approx$ 2800 μm einer Dehnung von $\approx 1,0$ %. Die Messung der Dehnung erfolgte durch den Vergleich der zwei EBSD-Karten in Abbildung 5.9. Da die Karten mit einer Schrittweite von 1 μm erstellt wurden ergibt sich für Differenzmessungen eine Genauigkeit von etwa ± 2 μm.

Die resultierende Dehnung in X-Richtung für eine bestimmte Kornorientierung kann mit der Dehnung in Richtung der kristallographischen c-Achse, $\epsilon_0 = 1-(a/c) = 6,1$ %, und dem Winkel α zwischen dieser c-Achse und der X-Richtung der Faser mit $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \cos\alpha$ nach oben abgeschätzt werden. Die errechnete Dehnung für jede der drei Regionen (Tabelle 5.2) ergibt eine maximal erreichbare Gesamtdehnung in X-Richtung von ≈ 25 μm, was sehr gut mit der gemessenen Gesamtdehnung der drei Regionen von (24 ± 2) μm übereinstimmt.

Das kritische Magnetfeld (oder Schaltfeld) für MIR ist in X-Richtung mit etwa 130 mT sehr niedrig, was hauptsächlich auch an dem nahezu nicht vorhandenen Entmagnetisierungsfeld in dieser Probenrichtung liegt (Formfaktor der Faser >30). Ein noch niedrigeres kritisches Magnetfeld für MIR wurde in einer dünnen $Ni_{52}Mn_{23}Ga_{25}$ Schicht nachgewiesen und durch die hohe Reinheit erklärt [20]. Die drei gut erkennbaren MIR-Sprünge in der $M(H)$-Abhängigkeit der senkrechten Faserrichtung Y stammen höchstwahrscheinlich von den drei Regionen I-III. Durch eine Korrektur der Entmagnetisierungseffekte in Y-Richtung mit $N = 0,5$ zeigt sich, dass die internen kritischen Magnetfelder für MIR in X- und Y-Richtung der Faser in etwa gleich groß sind.

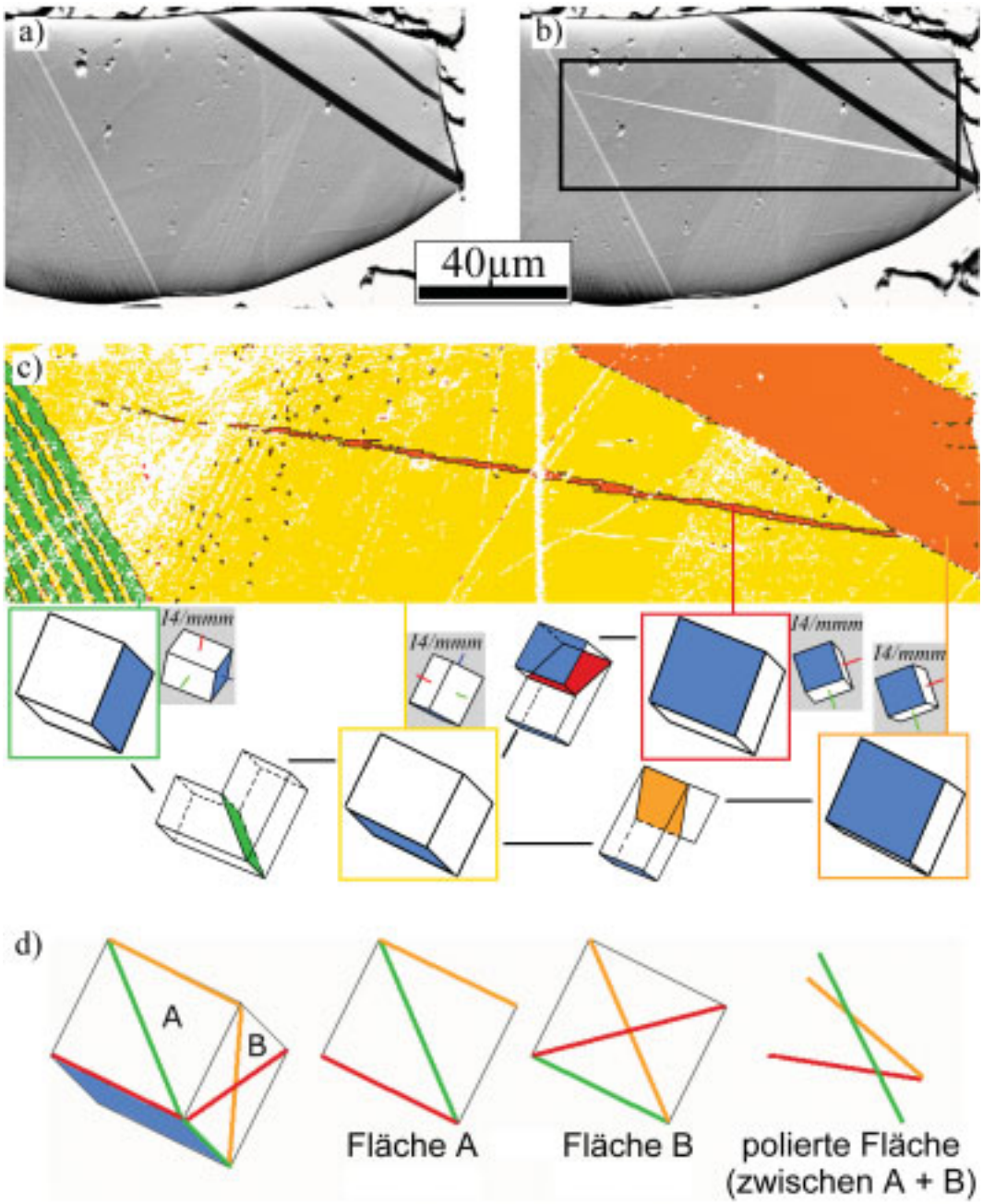


Abbildung 5.8: MIR in einer eingebetten NiMnGa-Faser. BSE-Kontrast a) vor und b) nach dem Anlegen des Magnetfelds ($\approx 1,5$ T). c) EBSD Karte (Schrittweite 0,2μm) des markierten Bereichs. Die kristallographische Orientierung der vier Zwillingsvarianten und die zugehörigen Zwillingsgrenzen sind durch die I4/mmm und die $L2_1$ Einheitszelle angegeben. d) Zwillingsgrenzenebenen in der $L2_1$ Einheitszelle des „gelben“ Zwillings zur Erklärung der Winkelbeziehungen zwischen den Zwillingsgrenzen.

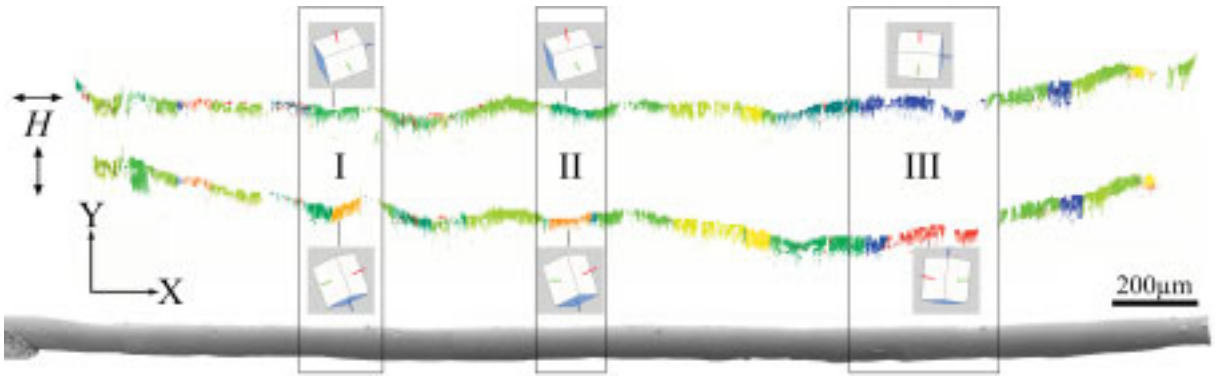


Abbildung 5.9: MIR in einer freistehenden NiMnGa-Faser. EBSD-Karten (Schrittweite 1 μm) nach Magnetisierung mit 2 T entlang der X-Achse (obere EBSD-Karte) und der Y-Achse (untere EBSD-Karte) der Faser. Zur besseren Sichtbarkeit sind die EBSD-Karten vertikal siebenfach verlängert. MIR ist in den drei Regionen I, II, und III erkennbar, deren kristallographische Orientierungen mit der I4/mmm Einheitszelle gekennzeichnet sind ($(a' \times b')$-Fläche und c-Achse sind blau).

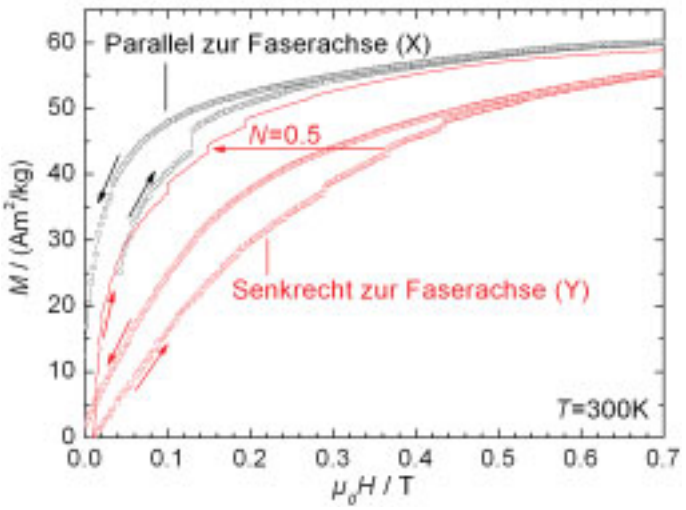


Abbildung 5.10: VSM-Messung der freien NiMnGa-Faser. Magnetisieren der Faser durch Messen der $M(H)$-Abhängigkeit bis 2 T parallel und senkrecht zur Faserachse (nur Niedrigfeldbereich gezeigt). Zusätzlich ist die $M(H)$-Abhängigkeit nach einer Korrektur der Demagnetisierungseffekte mit $N = 0,5$ gezeigt (rote Linie).

Tabelle 5.2: Parameter der drei Regionen der NiMnGa-Faser aus Abbildung 5.9 die MIR zeigen. Länge in X: Länge der MIR-Region in X-Richtung nach Magnetisierung in Y-Richtung ($\mu_0 H \parallel Y$). Winkel zw. (c, X): Winkel zwischen der kristallographischen c-Achse und der X-Achse der Faser.

Region	Länge in X	Winkel zw. (c,X) / (c,Y)		Dehnung in X	
		für $\mu_0 H \parallel X$	für $\mu_0 H \parallel Y$	berechnet	gemessen
I	70-75 μm	23° / 70°	70° / 22°	5,6 % $\rightarrow$ 4 μm	4 μm
II	94 μm	19° / 74°	72° / 22°	5,8 % $\rightarrow$ 5 μm	4 μm
III	217-265 μm	5° / 87°	85° / 7°	6,1 % $\rightarrow 13 - 16$ μm	16 μm
I+II+III	381-435 μm			22-25 μm	(24 ± 2) μm
ganze Faser (freies Stück)	≈ 2800 μm				(29 ± 2) μm

Kapitel 6

NiMnGa-Polymer-Komposite

6.1 Zur Kompositpräparation

NiMnGa-Teilchen

Die MSM-Teilchen sollten für die Verwendung in Kompositen idealerweise einkristallin sein. Die geglühten NiMnGa-Fasern aus Kapitel 5 weisen ein polykristallines Gefüge auf, brechen jedoch sehr leicht entlang der Korngrenzen. Dieses intergranulare Bruchverhalten wurde auch schon an schmelzextrahierten NiMnGa-Bändern von *Heczko et al.* beobachtet [51]. Ein leichtes Mörsern oder Zerreiben der Fasern führt somit zu Teilchen, die aus einem oder nur wenigen Kristalliten bestehen und nur sehr gering mechanisch beansprucht wurden (Abb. 6.1). Die Bruchflächen verlaufen in der Regel entlang der ursprünglichen Korngrenzen. Aus der Auswertung mehrerer REM-Abbildungen lässt sich der Anteil an einkristallinen Teilchen nach dem Mörsern der NiMnGa-Fasern auf etwa 20-30 Anzahl% abschätzen. Eine stärkere mechanische Behandlung würde den Anteil an einkristallinen Teilchen, jedoch auch die Versetzungsdichte und damit σ_{Zw} erhöhen. Eine sanftere mechanische Behandlung, wie z.B. leichtes Zerreiben mit Papier, liefert dem entsprechend wenige einkristalline Teichen, dafür aber mit geringem σ_{Zw}. Die EBSD-Untersuchungen an den Fasern haben gezeigt, dass keine Korrelation zwischen der kristallographischen Orientierung und der Form der Teilchen besteht (siehe Kapitel 5.1).

Polymermatrix

Die Polymermatrix hat zum einen die Aufgabe, die NiMnGa-Teilchen zu einem Massivmaterial zusammenzuhalten. Das erfordert eine möglichst gute Haftung zwischen Teilchen und Polymermatrix. Wichtig sind aber vor allem die mechanischen, speziell die elastischen Eigenschaften. Für einen Kompositaktuator muss die Polymermatrix im allgemeinen weicher sein als für einen Kompositdämpfer, da die magnetische Blockierspannung für MIR in den NiMnGa-Teilchen durch die magnetokristalline Anisotropie begrenzt wird.

Als Polymermatrix wird in dieser Arbeit Polyester und Polyurethan verwendet. Zur Be-

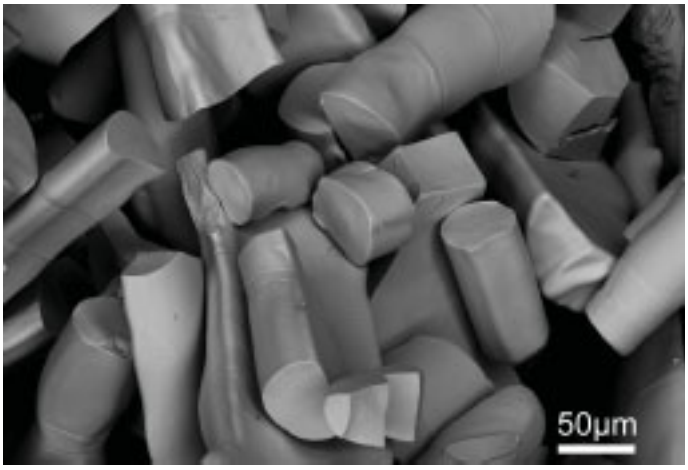


Abbildung 6.1: BSE-Kontrast (REM) der ein- und oligokristallinen NiMnGa-Teilchen, die durch Mörsern der geglühten NiMnGa-Fasern erhalten wurden.

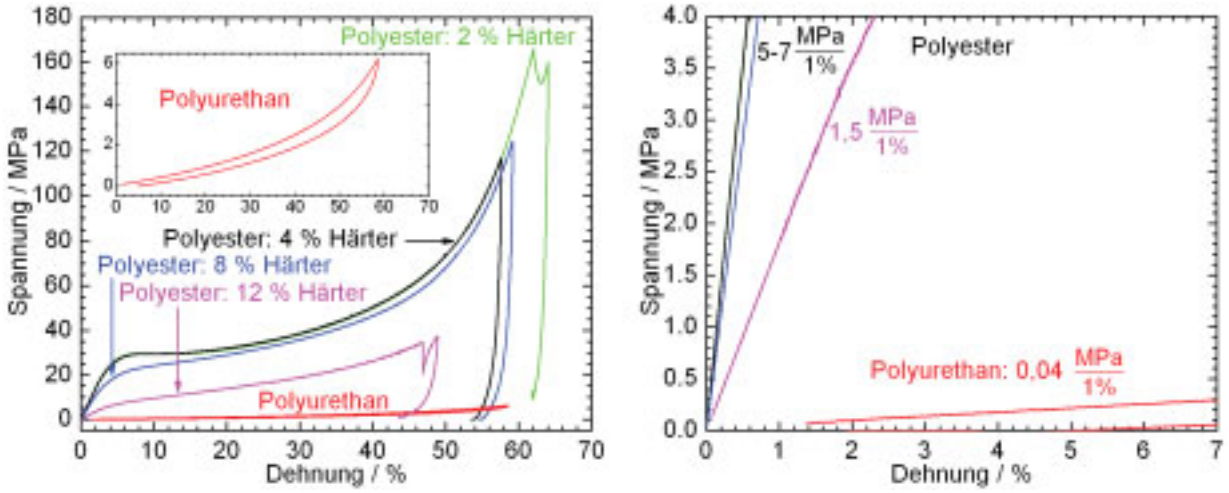


Abbildung 6.2: Spannungs-Dehnungs-Diagramme reiner Polymerproben. Aufgetragen ist die technische Spannung (bezogen auf die Ausgangsfläche).

stimmung der mechanischen Eigenschaften wurden Spannungsdehnungskurven von reinen Polymerproben aufgenommen (Abb. 6.2). Für das verwendete Polyester kann der Härteranteil variiert werden, für Polyurethan ist das Mischungsverhältnis fest vorgegeben. Bleibt der Härteranteil bei Polyester innerhalb der vom Hersteller angegebenen Grenzen (0,6-4 Vol.%; hier 2 % und 4 %) zeigt sich kein messbarer Unterschied in den mechanischen Eigenschaften, wobei das Polyester relativ hart ist. Für einen höheren Härteranteil (8 % und 12 %) wird das Polyester weicher. Wenn nicht gesondert darauf hingewiesen wird, wurde in dieser Arbeit Polyester mit 12 % Härter verwendet. Bis zu einer Dehnung von etwa (4-5) % ist die Verformung der Polyesterprobe elastisch, danach setzt plastische Verformung ein. Für Polyurethan ist die Verformung bis zu einer Dehnung von mindestens 60 % fast vollständig elastisch. Um eine 1 % Verformung der Polymerproben zu erreichen zeigt sich Polyester mit 1,5-7 MPa viel steifer als Polyurethan mit 0,04 MPa.

Texturierung der Komposite

Durch Einbetten der ein- bzw. oligokristallinen NiMnGa-Teilchen in Polymer werden Komposite hergestellt. Erfolgt die Aushärtung der Polymermatrix ohne äußere Einflüsse, z.B. ohne angelegtes Magnetfeld, haben die NiMnGa-Teilchen keine bevorzugte kristallographische Ausrichtung. Abbildung 6.3a zeigt die $M(H)$-Kurven und die Textur für eine solche Polyesterkompositprobe nach dem Aushärten der Matrix. Die Textur und damit auch die Orientierung der leichten Magnetisierungsachse c der NiMnGa-Teilchen in der Polyestermatrix ist regellos. Das führt zu $M(H)$-Kurven, die für alle Richtungen identisch sind.

Aufgrund der magnetischen Anisotropie der NiMnGa-Teilchen führt das Anlegen eines magnetischen Feldes während dem Aushärten der Polymermatrix zu einer bevorzugten Ausrichtung der leichten Magnetisierungsachse der Teilchen in Feldrichtung. Kristallographisch ist die leichte Magnetisierungsachse die c-Achse. Die Polyesterkompositprobe in Abbildung 6.4a wurde mit einem in Z-Richtung angelegten Magnetfeld ausgehärtet. Wie die Messung der $M(H)$-Kurven nach der Matrixaushärtung zeigt, ist die Z-Richtung leichter zu magnetisieren als die dazu senkrechten Richtungen X und Y. Diese Ausrichtung wird im flüssigen Zustand des Polymers vollzogen und sollte deswegen im wesentlichen nur von der Viskosität des flüssigen Polymers abhängen. In Polyurethan ist die Ausrichtung geringfügig besser als in Polyester möglich, was sich mit der vergleichsweise dünneren Konsistenz des Polyurethan erklären lässt.

Zusätzlich führt das Anlegen eines Magnetfeldes während der Matrixaushärtung zu einer kettenförmigen Anordnung der NiMnGa-Teilchen in Magnetfeldrichtung. Der Einfluss dieser kettenförmigen Anordnung auf die $M(H)$-Kurven ist relativ gering verglichen mit der kristallographischen Ausrichtung, wie später anhand von Eisen-Polymer-Kompositen (Abschnitt 6.3) gezeigt wird.

6.2 Spannungsinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung

NiMnGa-Polyester-Komposite

Die Kristallstruktur der NiMnGa-Teilchen ist tetragonal mit $a \approx b > c$. Wird die Kompositprobe in einer Richtung komprimiert, kann eine Verformung der NiMnGa-Teilchen durch Zwillingsgrenzenbewegung realisiert werden. Das würde dazu führen, dass die Zwillinge wachsen, deren kurze c-Achse ([001]-Richtung) entlang der Kompressionsrichtung liegt. In Abbildung 6.3b ist genau dieser Effekt zu sehen. Durch Kompression entwickelt sich aus der regellosen eine (004)-Fasertextur in Kompressionsrichtung. Da die c-Achse auch die Achse der leichten Magnetisierung ist, wird die Kompressionsrichtung Z leichter zu magnetisieren sein als die dazu senkrechten Richtungen X und Y. Das ist analog zur Texturierung der Komposite durch ein Magnetfeld während der Matrixaushärtung, nur das in diesem Fall die ausgehärtete Polymermatrix keine größere Teilchenrotation erlaubt. Es lassen sich zwei weitere Argumente gegen eine spannungsinduzierte Teilchenrotation in den Kompositen

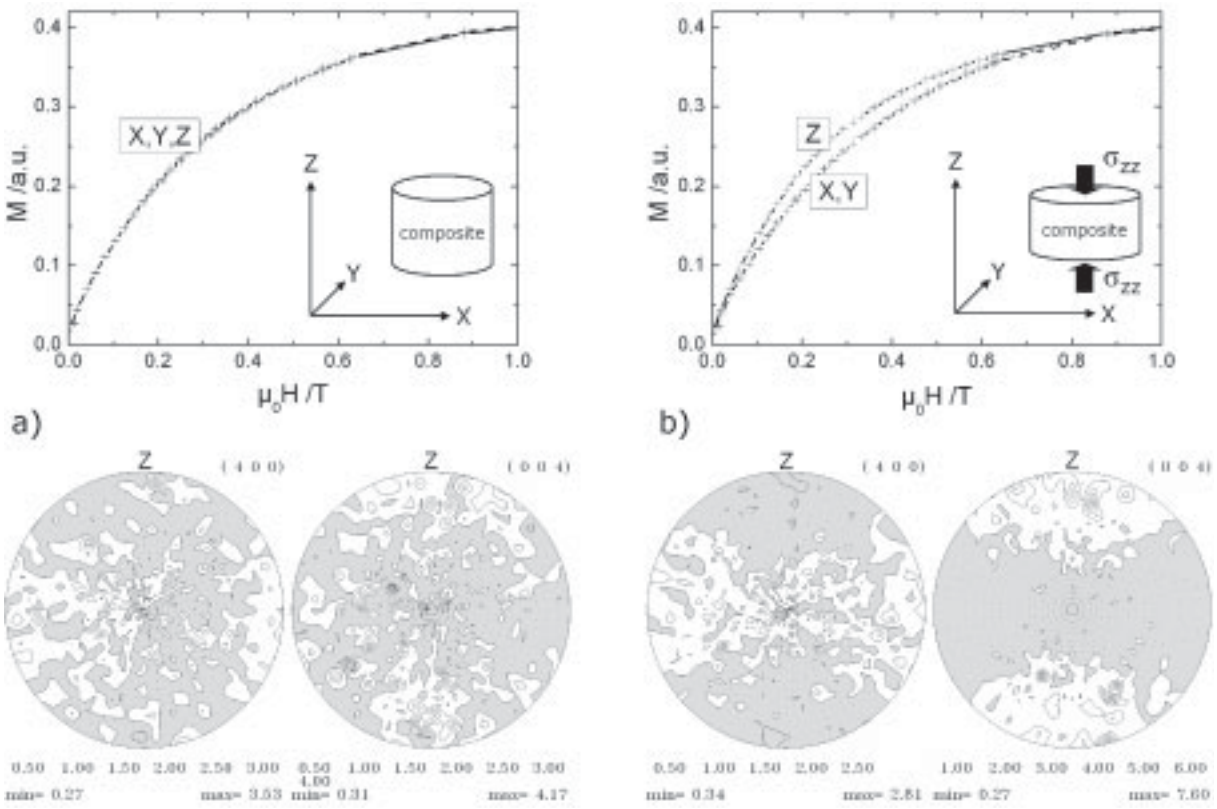


Abbildung 6.3: VSM-Messungen der $M(H)$-Abhängigkeit und die mit Synchrotronstrahlung gemessene Textur eines ohne Feld ausgehärteten NiMnGa-Polyester-Komposits a) vor und b) nach einer Kompression in Z-Richtung. In den Polfiguren sind der Untergrund grau und die Intensitätsbereiche weiß gekennzeichnet. Durch Kompression entwickelt sich eine (004)-Fasertextur und damit eine leichtere Magnetisierbarkeit in Kompressionsrichtung Z.

aufführen. Zum einen besteht bei den vorliegenden NiMnGa-Teilchen keine Korrelation zwischen der kristallographischen Orientierung und der Form (siehe Kapitel 5.1), weswegen eine mögliche Formausrichtung der Teilchen durch Rotation, keine Texturveränderung erzeugen kann. Zum anderen führt bei vielen, regellos texturierten NiMnGa-Teilchen eine unkoordinierte Rotation der Teilchen nicht zu einer Texturveränderung.

Eine spannungsinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung wurde ebenfalls an Kompositproben beobachtet, die bereits durch das Aushärten im Magnetfeld eine bevorzugte Orientierung der c-Achse besitzen. Die Kompositprobe in Abbildung 6.4 wurde als erstes in X-Richtung, als nächstes in Y-Richtung und am Ende in Z-Richtung komprimiert. Jedesmal ist nach der Kompression die Kompressionsrichtung leichter zu magnetisieren als die jeweiligen zwei senkrechten Richtungen dazu. Die Ausgangsform und der magnetische Ausgangszustand der Kompositprobe wird durch den letzten Kompressionsschritt in Z-Richtung wieder hergestellt.

Das Ausmaß der Zwillingsgrenzenbewegung in den NiMnGa-Teilchen hängt wesentlich vom Verformungsgrad ab. In Abbildung 6.5 wurde die Kompression schrittweise in Y-Richtung, also senkrecht zur leichten Magnetisierungrichtung Z des Kompositen durch-

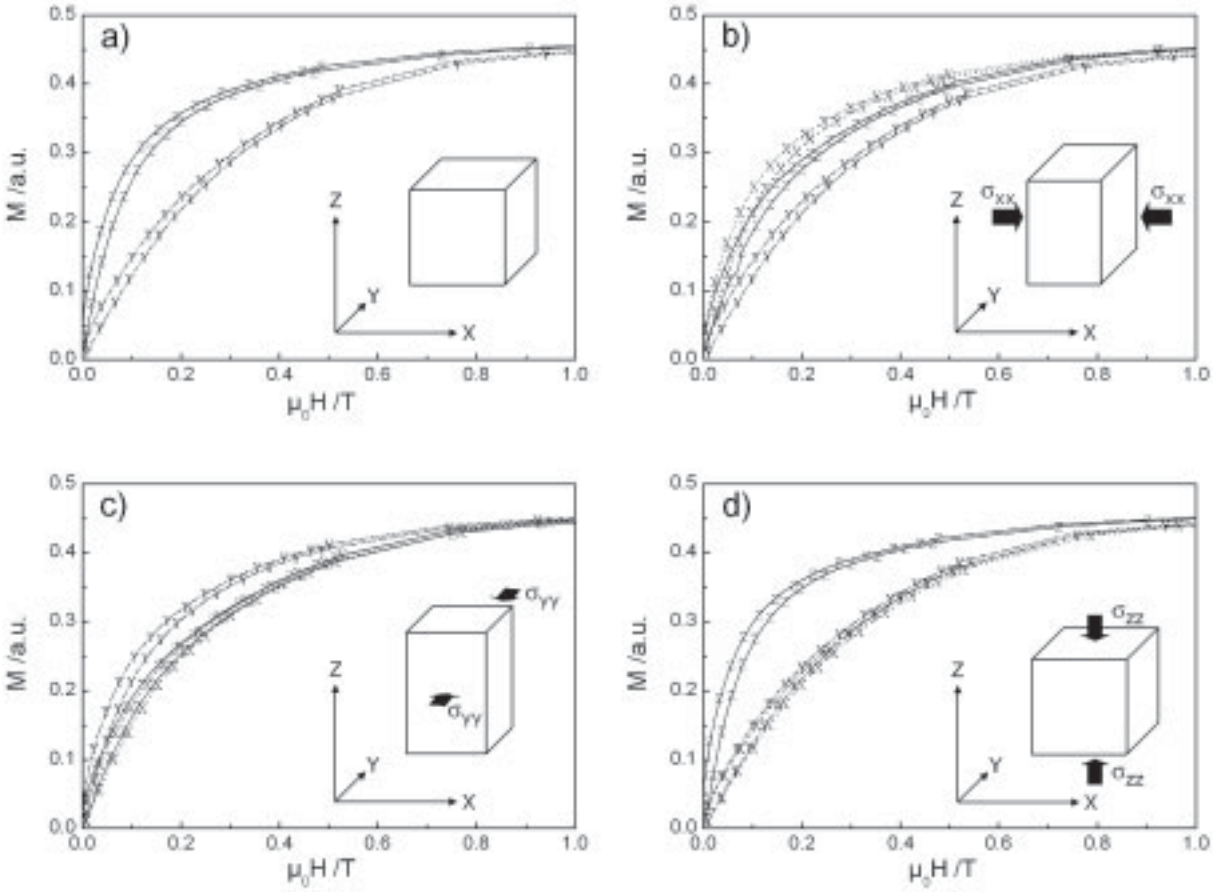


Abbildung 6.4: VSM-Messungen der $M(H)$-Abhängigkeit in X-, Y- und Z-Richtung einer NiMnGa-Polyester-Kompositprobe. a) Ausgangszustand der Kompositprobe, die mit einem Magnetfeld in Z-Richtung ausgehärtet wurde. Diese Probe wurde dann b) zuerst in X-Richtung, c) als nächstes in Y-Richtung und d) am Ende in Z-Richtung komprimiert. Die Kompressionsrichtung ist jedesmal leichter zu Magnetisieren. Es sind Magnetisierungs- und Entmagnetisierungskurven gezeigt.

geführt. Mit steigendem Verformungsgrad wird die Z-Richtung schrittweise schwerer zu magnetisieren, da sich der Volumenanteil an Zwillingen mit c-Achse in Z-Richtung verringert und in Kompressionsrichtung Y erhöht.

Die Längenkontraktion durch die Kompression betrug für alle Proben etwa 10-30 %. Etwa ein Drittel dieser Verformung bildet sich innerhalb einiger Stunden zurück, der Großteil der Verformung verbleibt jedoch permanent. Da sich im Gegensatz dazu die magnetischen Eigenschaften der Komposite nicht verändern, wird die teilweise Rückbildung der Verformung durch die Polyestermatrix verursacht. Die NiMnGa-Teilchen bleiben dabei unbeeinflußt.

Für alle gezeigten $M(H)$-Kurven ist $\mu_0 H$ das von außen angelegte Magnetfeld, d.h. es wurden keine Entmagnetisierungeffekte berücksichtigt. Eine solche Korrektur würde für die nichtkomprimierten Proben aufgrund deren Würfelform keine Veränderungen bringen. Bei den komprimierten Proben ist die Kantenlänge in Kompressionsrichtung verringert. Eine

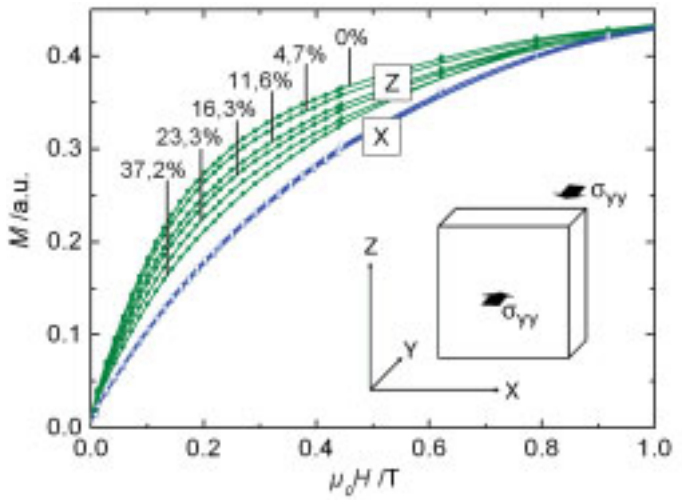


Abbildung 6.5: VSM-Messungen der $M(H)$-Abhängigkeit in X- und Z-Richtung einer Kompositprobe, die mit einem Magnetfeld in Z-Richtung ausgehärtet wurde. Mit zunehmendem Verformungsgrad in Y-Richtung wird die anfangs leicht zu magnetisierende Z-Richtung immer schwerer zu magnetisieren.

Korrektur würde den Unterschied zwischen der leichten und schweren Magnetisierungsachse weiter verstärken.

Alle gezeigten Komposite wurden mit NiMnGa-Teilchen hergestellt, deren Länge weniger als 100-150 μm beträgt. Um zu überprüfen, ob es eine Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Größe der NiMnGa-Teilchen gibt, wurden Komposite mit jeweils unterschiedlicher Teilchengröße untersucht. Die Teilchengröße wurde durch Sieben zum einen auf 30-60 μm und zum anderen auf 60-100 μm begrenzt. Komposite mit der 30-60 μm Teilchenfraktion sind tendenziell etwas schlechter zu texturieren. Das Ausrichten der leichten Magnetisierungsachse c, entweder durch ein Magnetfeld während der Matrixaushärtung oder durch Kompression danach, ist geringfügig schwerer. Der Grund liegt wahrscheinlich in der stärkeren mechanischen Beanspruchung der kleinen Teilchen im Vergleich zu den größeren. Dies könnte für die 30-60 μm Teilchenfraktion zu einer höheren Riss- und Versetzungdichte und damit zu einer geringeren Zwillingsgrenzenbeweglichkeit führen. Jedoch zeigen Komposite, die entweder nur 30-60 μm oder nur 60-100 μm große Teilchen enthalten, keine ausgeprägten Unterschiede in den bisher diskutierten Eigenschaften, weder zueinander noch im Vergleich zu den bereits gezeigten Kompositen mit gemischter Teilchengröße.

NiMnGa-Polyurethan-Komposite

Das Verhalten der NiMnGa-Polyurethan-Komposite ist sehr ähnlich dem der NiMnGa-Polyester-Komposite. Es kommt zu einer spannungsinduzierten Zwillingsgrenzenbewegung in den NiMnGa-Teilchen durch Kompression der Komposite. Ein Unterschied ergibt sich durch die wesentlich weichere Polyurethanmatrix. Um die selbe Zwillingsgrenzenbewegung wie in Polyesterkompositen zu erreichen, ist bei den Polyurethankompositen eine größere

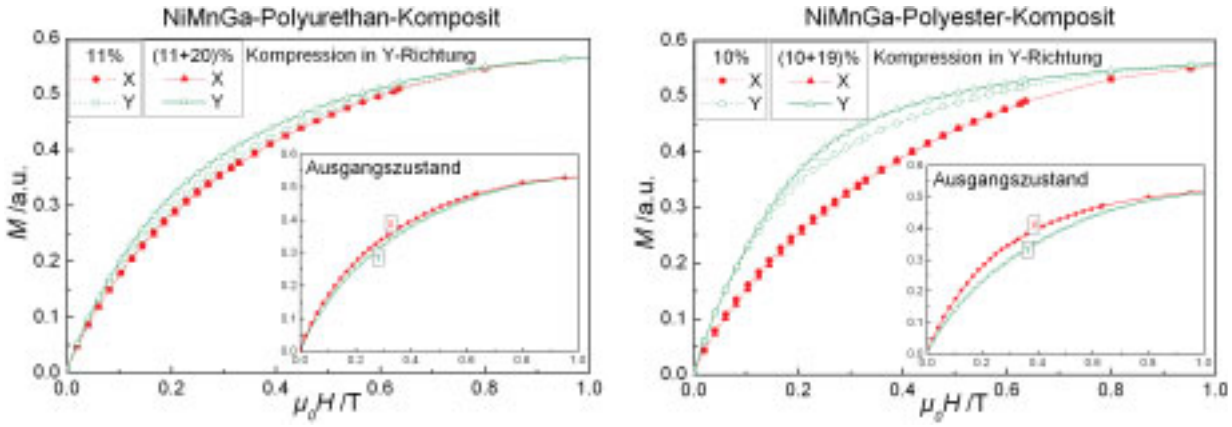


Abbildung 6.6: VSM-Messungen der $M(H)$-Abhängigkeit in X- und Y-Richtung vor und nach verschieden starker Kompression in Y-Richtung von NiMnGa-Polyurethan- bzw. NiMnGa-Polyester-Kompositen.

Verformung erforderlich (Abb. 6.6).

6.3 Eisen-Polyester-Komposite

Als Vergleich zu den NiMnGa-Polymer-Kompositen wurden Komposite, die aus Eisenteilchen und einer Polyestermatrix bestehen untersucht. Die Eisenteilchen haben mit 45-106 μm etwa dieselbe Größe wie die NiMnGa-Teilchen, sind aber kugelförmig und besitzen keine beweglichen Zwillingsgrenzen. Eisen hat eine kubische Kristallstruktur, ist bis 770 °C ferromagnetisch und hat mit $K_1 = 4,2 \cdot 10^4$ J/m^{-3} eine geringe magnetokristalline Anisotropie mit kubischer Symmetrie (<100> sind leichte Magnetisierungsachsen). Martensitisches Ni_2MnGa hat dagegen eine höhere magnetokristalline Anisotropie der Größenordnung $K = 1,2-2,0 \cdot 10^5$ J/m^{-3} mit einer nicht-kubischen Symmetrie (leichte Achse oder Fläche).

Daraus folgt, dass ein Magnetfeld während der Matrixaushärtung nahezu keinen Effekt auf die kristallographische Ausrichtung der Eisenteilchen hat. In Abbildung 6.7 sind die $M(H)$-Kurven eines Eisen-Polyester-Kompositen dargestellt, der ohne ein Magnetfeld ausgehärtet wurde. Die $M(H)$-Kurven des Kompositen sind in allen Richtungen in etwa gleich. Jedoch führt ein angelegtes Magnetfeld während der Matrixaushärtung nicht zu einer signifikanten Änderung in den $M(H)$-Kurven.

Eine Verformung der Eisen-Polymer-Komposite führt zu einem anderen Magnetisierungsverhalten, verglichen mit den NiMnGa-Polymer-Kompositen. Abbildung 6.7 zeigt ebenfalls die $M(H)$-Kurven nach der Kompression in Z-Richtung. In Kompressionsrichtung wird der Komposit schwerer zu magnetisieren als in den dazu senkrechten Richtungen X und Y. Der Grund liegt darin, dass die ursprünglich kubischen Kompositproben durch die Kompression in Z-Richung verkürzt werden. Das erhöht das in der Probe wirkende entmagnetisierende Feld in Z-Richtung, wodurch diese Richtung für ein äußeres Magnetfeld schwerer zu magnetisieren ist. Eine möglicherweise durch die mechanische Spannung induzierte Anisotropie in den Eisenteilchen würde zusätzlich das Magnetisieren in Kom-

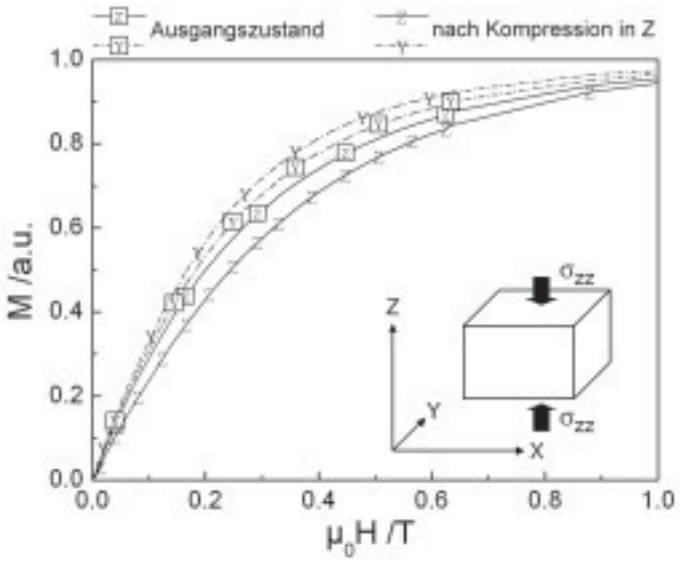


Abbildung 6.7: VSM-Messungen der $M(H)$-Abhängigkeit in Y- und Z-Richtung einer Eisen-Polyester-Kompositprobe (ohne Magnetfeld ausgehärtet). Die Kompressionsrichtung Z ist schwerer zu magnetisieren als Y (X verhält sich wie Y).

pressionsrichtung erschweren.

6.4 Magnetfeldinduzierte Dehnung (MFIS)

Abschätzung MFIS

Die folgenden Überlegungen zu einer magnetfeldinduzierten Dehnung (MFIS) in Kompositen werden speziell für NiMnGa-Teilchen in der 5M Martensitphase durchgeführt, wie sie in Kapitel 5 beschrieben sind. Die Ergebnisse sind jedoch auch für allgemeine Materialparameter gültig.

In Kapitel 5.4 wurde gezeigt, dass zumindest ein Teil der NiMnGa-Fasern MIR zeigen. Für die Faser aus Abbildung 5.9 ist es ein MIR-fähiger Volumenanteil μ von etwa 1/6. Für die Verwendung im Komposit werden die NiMnGa-Fasern leicht zerkleinert. Durch das Aushärten der Matrix im Magnetfeld sind die MSM-Teilchen im Komposit im Idealfall gut texturiert, d.h. die c-Achsen liegen parallel zur Magnetfeldrichtung. Der Volumenanteil der MIR-fähigen MSM-Teilchen, bzgl. aller MSM-Teilchen (oder allgemeiner: Volumenanteil an MIR-fähigem MSM-Material am gesamten MSM-Material) im Komposit kann deswegen auch leicht größer sein als $\mu = 1/6$. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird μ zwischen 1/5 und 1/10 liegen. Kommt es zu MIR in einem MSM-Teilchen, kann die Verformung der MSM-Teilchen (maximal $\epsilon_T = 6$ %) nur durch gleichzeitige Verformen der Polymermatrix erfolgen. Für eine 6 % Verformung (Kompression) der Matrix werden für Polyurethan $\sigma_M^{\epsilon_T} = 0,24$ MPa und für Polyester mindestens 9 MPa benötigt (siehe Abb. 6.2). Ist die Zwillingsgrenzenbeweglichkeit relativ hoch, beträgt die Blockierspannung für MIR etwa

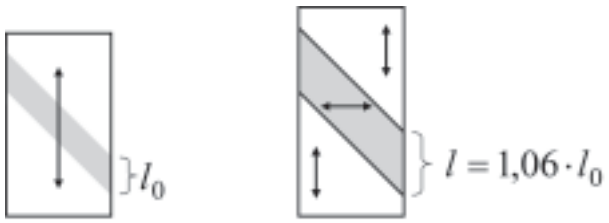


Abbildung 6.8: MSM-Teilchen in einem MSM-Polymer-Komposit. Der Pfeil markiert die Achse der leichten Magnetisierung (c-Achse). Auch wenn nur ein Teil des MSM-Teilchens MIR zeigt (grau hinterlegter Bereich), kommt es an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix zur vollständigen MIR-Dehnung (≈ 6 % für 5M).

$\sigma_{Block} = 2$ MPa. Mit 2 MPa kann Polyurethan weit über 10 % und Polyester höchstens 1,3 % verformt werden. Das bedeutet, dass die MSM-Teilchen sich in einer Polyurethanmatrix vollständig durch MIR verformen können ($\epsilon_T^{'} = 6$ %), wohingegen Polyester nur eine kleine Verformung zulässt (Größenordnung $\epsilon_T^{'} = 1,3$ %). Der zu erwartende MFIS eines MSM-Polymer-Kompositen, mit einem Volumenanteil ν an MSM-Teilchen, kann grob abgeschätzt werden durch

$$\epsilon = \epsilon_T^{'} \cdot \mu \cdot \nu \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ll} \epsilon_T^{'} = \epsilon_T \cdot \frac{\sigma_{Block}}{\sigma_M^{\epsilon_T}} & \text{für } \sigma_{Block} \leq \sigma_M^{\epsilon_T} \\ \epsilon_T^{'} = \epsilon_T & \text{für } \sigma_{Block} > \sigma_M^{\epsilon_T} \end{array} \tag{6.1}$$

(mit ϵ: MFIS des Kompositen durch MIR in MSM-Teilchen; $\epsilon_T^{'}$: maximale MIR-Dehnung der MSM-Teilchen im Komposit; ϵ_T: maximale MIR-Dehnung eines freien MSM-Teilchens; μ: Volumenanteil an MIR-fähigem MSM-Material am gesamten MSM-Material im Komposit; σ_{Block}: Blockierspannung für MIR; $\sigma_M^{\epsilon_T}$: notwendige Spannung zum Verformen der Matrix um ϵ_T). Mit $\nu = 50$ % ergibt sich somit aufgrund von MIR in den NiMnGa-Teilchen ein zu erwartender MFIS von $\epsilon = 0,3 - 0,6$ % für eine Polyurethanmatrix und $\epsilon = 0,07 - 0,13$ % für eine Polyestermatrix. Da der Volumenanteil an MSM-Teilchen nicht ohne Weiteres auf viel mehr als $\nu = 50$ % erhöht werden kann (nötig dafür wären verschieden große und speziell geformte Teilchen), ist der Anteil an MIR-fähigen MSM-Teilchen μ der entscheidende MFIS-bestimmende Faktor.

Bei der Abschätzung (6.1) ist jedoch zu beachten, dass es an der Grenzfläche zwischen MSM-Teilchen und Polymermatrix lokal immer zur vollständigen MIR-Dehnung von 6 % kommt, selbst wenn nur ein Teil eines MSM-Teilchens MIR zeigt (Abb. 6.8). Diese Verformung der Matrix ist jedoch nicht nur von der Art ϵ_{xx} (keine reine Kompression oder Zug), sondern hat auch einen gewissen Scheranteil. Es kommt demnach also nur dann zu MIR in den MSM-Teilchen, wenn die Blockierspannung groß genug ist um diese 6 % Verformung der Matrix zu gewährleisten.

Dass die Anordnung der MSM-Teilchen im Komposit einen Einfluss auf die Kompositeigenschaften hat, zeigt Abbildung 6.9. Die hier dargestellte, kettenförmige Anordnung der MSM-Teilchen wird z.B. durch Anlegen eines Magnetfeldes (hier in Z-Richtung) während

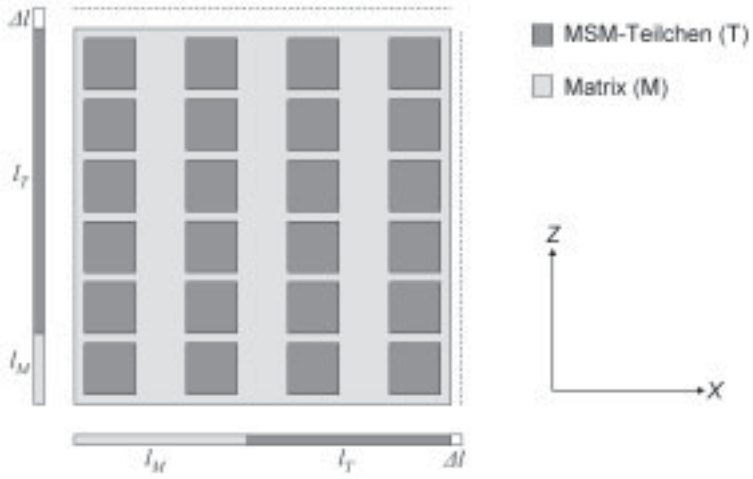


Abbildung 6.9: Spezialfall einer kettenförmigen MSM-Teilchenanordnung in Z-Richtung in einem MSM-Polymer-Komposit (z.B. durch ein Magnetfeld während der Matrixaushärtung). Der größere Längenanteil l_T an MSM-Teilchen in Z-Richtung führt bei einer Dehnung $\epsilon_T^{'}$ der MSM-Teilchen zu einer größeren Längenänderung Δl in Z- als in X-Richtung.

der Matrixaushärtung erreicht. Die MSM-Teilchen werden in Magnetfeldrichtung magnetisiert, wodurch aufgrund der magnetostatischen Wechselwirkung und der Streufeldminimierung die Kettenanordung begünstigt wird.

Für den Spezialfall der kettenförmigen MSM-Teilchenanordnung kann in der Dehnungsabschätzung (6.1) der MSM-Teilchenvolumenanteil ν duch den jeweiligen Längenanteil $l_T/(l_T+l_M)$ der MSM-Teilchen in X- oder Z-Richtung spezifiziert werden. Dieser ist in Kettenrichtung größer (in Abb. 6.9 $\approx 80\%$) als senkrecht dazu ($\approx 55\%$), wodurch der Komposit in Kettenrichtung eine größere Dehnung zeigt. Gleichzeitig ist jedoch der Flächenanteil an MSM-Teilchen in Kettenrichtung geringer, wodurch die gewonnene vergrößerte Dehnung mit einer geringeren Blockierspannung (σ_{Zw}) des Kompositen verbunden ist.

Gemessener MFIS

Dass MIR-fähige NiMnGa-Teilchen auch innerhalb einer Polyurethanmatrix MIR zeigen, ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Gezeigt sind die $M(H)$-Kurven der etwa 3 mm langen NiMnGa-Faser aus Abbildung 5.9, die hier jedoch in Polyurethan eingebettet ist. Die Faser zeigt sowohl im freien als auch im eingebetteten Zustand die für MIR typischen Sprünge und die daraus resultierende Hysterese in den $M(H)$-Kurven (Abb. 6.10). Eine Hysterese in den $M(H)$-Kurven existiert hauptsächlich nur für den ersten Durchgang, ist aber auch leicht im zweiten Durchgang vorhanden. Das heißt, dass die MIR-Dehnung zum Großteil auch nach dem Abschalten des Magnetfeldes verbleibt, der Komposit also das gleiche irreversible MIR-Verhalten zeigt (bzgl. einer Magnetfeldrichtung) wie ein MSM-Einkristall. Ein Teil der MIR-Dehnung scheint sich jedoch, nach dem Abschalten des Magnetfeldes durch die Verspannungen der Matrix zurückzubilden.

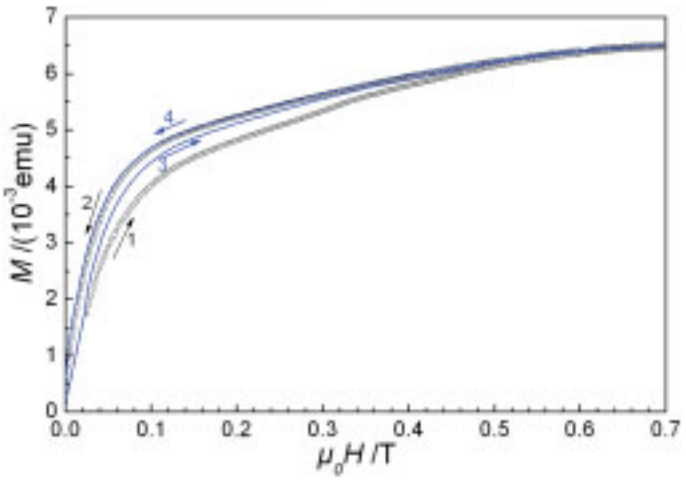


Abbildung 6.10: $M(H)$-Kurven einer einzelnen NiMnGa-Faser aus Abbildung 5.9, hier jedoch eingebettet in Polyurethan. Mindestens 1 mm Polyurethan zu allen Seiten der Faser, deren Durchmesser etwa 60 μm beträgt. Es wurde parallel zur Faserachse zweimal bis 2 T magnetisiert (in der Reihenfolge 1,2,3,4). Vorausgegangen war eine Magnetisierung mit 2 T senkrecht zur Faserachse.

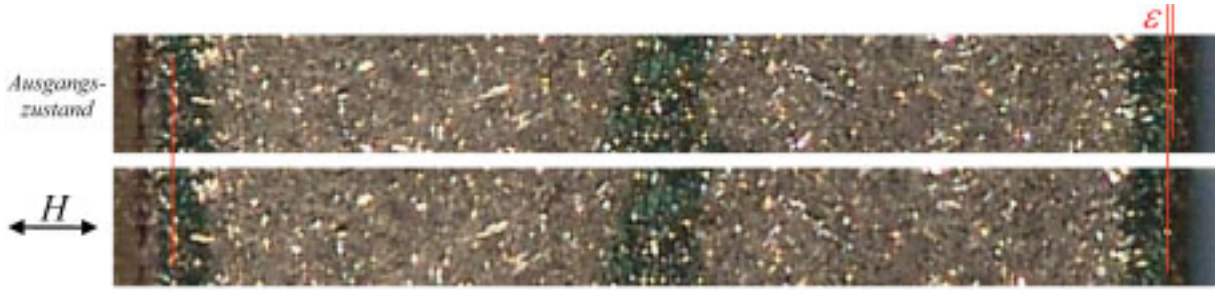


Abbildung 6.11: MFIS von $\epsilon = 0,5$ % einer NiMnGa-Polyurethan-Kompositprobe (Abbildung zeigt Ausschnitt). Komposit wurde vor der MFIS-Messung senkrecht (hier vertikal) zur späteren Magnetfeldrichtung komprimiert.

MFIS wurde an Kompositen untersucht, die aus leicht zerkleinerten NiMnGa-Fasern (nur zwischen Papier vorsichtig zerrieben) und einer Polyurethan- bzw- Polyestermatrix bestehen. Die MSM-Teilchen im Komposit (Volumenanteil etwa 50 %) wurden kristallographisch durch ein Magnetfeld ausgerichtet. Die Polyurethanmatrixkompositprobe in Abbildung 6.11 zeigt eine reproduzierbare Dehnung von mindestens 0,2 % (maximale Dehnung 0,5 %). Die Messung bestätigt somit die MFIS-Abschätzung aus (6.1) und damit auch den dort angenommenen, relativ geringen Anteil an MIR-fähigem MSM-Material $\mu \cdot \nu =$(0,1 bis 0,2)·0,5=(5 bis 10) % in den Kompositen.

Vorausgehend zur MFIS-Messung wurde die Probe senkrecht zur späteren Feldrichtung 10% bis 30% mechanisch komprimiert, was zur Ausrichtung der c-Achse der NiMnGa-Teilchen in Kompressionrichtung und damit senkrecht zur angelegten Magnetfeldrichtung führte. Dieses, der MFIS-Messung vorausgehende, Komprimieren der Komposite führt zu höheren MFIS-Werten als ein vorausgehendes Magnetisieren, ebenfalls senkrecht zur spä-

teren Magnetfeldrichtung. Letzteres liefert für alle Polyurethanmatrixkompositproben nur einen um eine Größenordnung geringeren MFIS ($\leq 0,02$ %). Mit der Meßgenauigkeit des für die MFIS-Messungen verwendeten Lasertriangulationmoduls ($\approx 0,01$ %) wurde kein reproduzierbarer MFIS in den Polyestermatrixkompositen gemessen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Das MSM-Legierungssystem NiMnGa wurde im Rahmen dieser Arbeit in den Formen Einkristall, dünne Schicht, Band und Faser untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf den schmelzextrahierten Fasern und deren Verwendung in NiMnGa-Polymer-Kompositen.

Die EBSD-Untersuchungen am $Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$-Einkristall zeigten das Vorhandensein der drei möglichen Zwillingsvarianten, die durch gerade Zwillingsgrenzen voneinander getrennt sind. Durch die leichte Missorientierung von etwa 4° zwischen der leichten Magnetisierungsachse c und der Kristalloberfläche, kommt es zur Streufeldminimierung durch Ausbildung von Lanzettendomänen. Anhand von dünnen, gesputterten NiMnGa-Schichten wurde gezeigt, dass durch Kristallstrukturdefekte und innere Verspannungen geschwungene Zwillingsgrenzen entstehen können. Sowohl gerade (im Einkristall) als auch geschwungene Zwillingsgrenzen (in der Schicht) können beweglich sein und durch ein Magnetfeld bewegt werden (MIR). Dass die Temperatur der martensitischen Phasenumwandlung (T_m) nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der Korngröße abhängt, wurde an rascherstarrten $Ni_{50,9}Mn_{27,5}Ga_{21,6}$-Bändern gezeigt. Durch verschiedene Glühbehandlungen wurden unterschiedliche Korngrößen in den Bändern eingestellt, wobei sich mit steigender Korngröße T_m erhöht.

Die durch Tiegelschmelzextraktion hergestellten $Ni_{50,9}Mn_{27,1}Ga_{22,0}$-Fasern sind etwa 60 μm dick, (5-10) mm lang und haben eine Korngröße von etwa 5 μm. Durch Glühen der Fasern bei 1100°C werden die Korngröße, die martensitische Umwandlungtemperatur (T_m) und die Curietemperatur (T_C) erhöht. Die geglühten Fasern sind ferromagnetisch und martensitisch (5M) bei Raumtemperatur, zeigen eine magnetfeldinduzierte Verschiebung von T_m und haben eine Korngröße von etwa 60 μm (Faserdurchmesser), d.h. die Körner sind entlang der Faserachse aufgereiht („bambusartige“ Kornstruktur). MIR zeigen die geglühten Fasern sowohl im eingebetteten als auch im freien Zustand, was anhand von VSM- und EBSD-Messungen gezeigt wurde.

Die geglühten Fasern brechen bevorzugt entlang der Korngrenzen, weshalb durch eine relativ geringe mechanische Beanspruchung der Fasern (Mörsern oder Zerreiben zwischen Papier) ein- oder oligokristalline NiMnGa-Teilchen hergestellt werden können. Durch Einbetten dieser NiMnGa-Teilchen in eine Polymermatrix entstehen NiMnGa-Polymer-

Komposite. Die Vorteile solcher Komposite sind die relativ einfache Herstellung (kristallographisch texturiert und in beliebiger Form), die Verminderung von Wirbelströmen durch die nichtleitende Matrix und ein potentiell gutes Ermüdungsverhalten, da das Brechen einzelner MSM-Teilchen nicht zum Versagen des gesamten Kompositen führt. Als Polymermatrix wurde entweder Polyester oder Polyurethan verwendet. Das viel weichere Polyurethan erlaubt MIR in den eingebetteten NiMnGa-Teilchen, wodurch sich die Polyurethan-NiMnGa-Komposite prinzipiell für eine Aktuatoranwendung eignen.

Die magnetisch induzierte Dehnung (MFIS) in den Kompositen wird durch den Volumenanteil an MIR-fähigem MSM-Material bestimmt. Dieser beträgt in den Kompositen für die MFIS-Messungen etwa 5-10 %, da nur ein Teil der eingebetteten NiMnGa-Teilchen MIR-fähig ist. Damit lässt sich der erreichbare MFIS in den hier untersuchten Kompositen abschätzen zu maximal $\approx 0,5$ % (für eine Polyurethanmatrix) bzw. $\approx 0,1$ % (für eine Polyestermatrix). Für die Polyurethanmatrixkomposite wird ein maximaler, reproduzierbarer MFIS von 0,2-0,5 % gemessen, was der obigen MFIS-Abschätzung entspricht. Entscheidend ist hier vor allem die vorausgehende Texturierung der MSM-Teilchen durch eine Kompression des Kompositen (senkrecht zur späteren Magnetfeldrichtung). Eine vorausgehende Texturierung durch ein Magnetfeld liefert nur um eine Größenordnung kleinere MFIS-Werte. Aufgrund der zu festen Matrix zeigen Polyestermatrixkomposite keinen MFIS.

Sowohl Polyester- wie auch Polyurethanmatrixkomposite zeigen eine spannungsinduzierte Zwillingsgrenzenbewegung. Diese wird sowohl durch Texturmessungen mit Synchrotronstrahlung als auch durch magnetische Messungen an den Kompositen nachgewiesen. Durch eine Kompression wird die Kompressionsrichtung des Kompositen leichter zu magnetisieren, weil sich in dieser Richtung eine (004)-Fasertextur (c-Achse) entwickelt. Der Grad der Zwillingsgrenzenbewegung steigt mit größerer Verformung an und ist für eine gegebene Verformung, durch die härtere Matrix, größer für Polyestermatrixkomposite. Somit eignen sich die untersuchten NiMnGa-Polymer-Komposite als mechanische und magnetisch steuerbare Dämpfer.

Eine zukünftige Optimierung der Komposite muss sowohl die Matrix als auch die MSM-Teilchen umfassen. Vor allem weitergehende Modulierungen sind nötig zur Bestimmung der optimalen Matrixeigenschaften. Die Formulierung der gewünschten Eigenschaften der MSM-Teilchen ist im Rahmen dieser Arbeit wahrscheinlich leichter, nicht jedoch deren Verwirklichung. Um den MFIS zu erhöhen, sollte in den Kompositen ein möglichst großer Volumenanteil an MIR-fähigem MSM-Material enthalten sein. Das umfasst die Aufgabe der MSM-Teilchenherstellung, von denen ein möglichst großer Anteil entweder schon durch die Herstellungsweise oder durch ein Training MIR-fähig ist. Der reine MSM-Teilchenvolumenanteil kann durch die Verwendung großer und kleiner MSM-Teilchen erhöht werden. Auch speziell geformte MSM-Teilchen, mit korrelierter Kristallographie und Form, sind vorteilhaft. So würden z.B. zylindrische MSM-Teilchen (wie sie hier verwendet wurden), deren kristallographische c- oder a-Achsen parallel zur Zylinderachse liegen,

eine kettenförmige Teilchenanordnung mit guter Texturierung und einem hohen MSM-Teilchenvolumenanteil ermöglichen.

Literaturverzeichnis

[1] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, 69(13):1966–1968, 1996.

[2] O. Heczko, A. Sozinov, and K. Ullakko. Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(5):3266–3268, 2000.

[3] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, and T. A. Lograsso. 6 % magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga. *Applied Physics Letters*, 77(6):886–888, 2000.

[4] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Applied Physics Letters*, 80(10):1746–1748, 2002.

[5] U. Gaitzsch, M. Pötschke, S. Roth, B. Rellinghaus, and L. Schultz. A 1 % magnetostrain in polycrystalline 5M Ni-Mn-Ga. *Acta Materialia*, doi:10.1016/j.actamat.2008.09.017, 2008.

[6] P. Haasen. Physikalische Metallkunde. *Springer-Verlag*, 3. Auflage, ISBN 3-540-57210-4, 1994.

[7] G. Gottstein. Physikalische Grundlagen der Materialkunde. *Springer-Verlag*, 2. Auflage, ISBN 3-540-41961-6, 2001.

[8] E. Hornbogen and H. Warlimont. Metallkunde. *Springer-Verlag*, 2. Auflage, ISBN 3-540-52890-3, 1991.

[9] R. C. O'Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, and S. M. Allen. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials. *Journal of Applied Physics*, 87(9):4712–4717, 2000.

[10] A. N. Vasil'ev, V. D. Buchel'nikov, T. Takagi, V. V. Khovailo, and E. I. Estrin. Shape memory ferromagnets. *Physics-Uspekhi*, 46(6):559–588, 2003.

[11] O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, S.-P. Hannula, and V. K. Lindroos. Giant Magnetostrictive Materials. *Elsevier B. V., Handbook of Magnetic Materials (Vol. 16)*, 1. Auflage, ISBN 0-444-51850-9, 1-39, 2006.

[12] O. Heczko, N. Scheerbaum, and O. Gutfleisch. Magnetic shape memory phenomena. *Springer-Verlag, Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, in Vorbereitung, 2008.

[13] H. C. Tong and C. M. Wayman. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*, 22(7):887–896, 1974.

[14] R. C. O'Handley. Model of strain and magnetization in magnetic shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 83(6):3263–3270, 1998.

[15] P. Müllner, V.A. Chernenko, M. Wollgarten, and G. Kostorz. Large cyclic deformation of a Ni-Mn-Ga shape memory alloy induced by magnetic fields. *Journal of Applied Physics*, 92(11):6708–6713, 2002.

[16] Y. W. Lai, R. Schäfer, L. Schultz, and J. McCord. Direct observation of AC field-induced twin-boundary dynamics in bulk NiMnGa. *Acta Materialia*, 56:5130–5137, 2008.

[17] K. Ullakko. Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 5(3):405–409, 1996.

[18] G. Kostorz and P. Mullner. Magnetoplasticity. *Zeitschrift Für Metallkunde*, 96(7):703–709, 2005.

[19] Y. Boonyongmaneerat, M. Chmielus, D. C. Dunand, and P. Mullner. Increasing magnetoplasticity in polycrystalline Ni-Mn-Ga by reducing internal constraints through porosity. *Physical Review Letters*, 99(24):247201, 2007.

[20] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, U.K. Roessler, J. McCord, N. Scheerbaum, L. Schultz, and S. Faehler. Magnetically induced reorientation of martensite variants in constrained epitaxial NiMnGa films grown on MgO(001). *New Journal of Physics*, 10:23040/1–20, 2008.

[21] R. D. James and M. Wuttig. Magnetostriction of martensite. *Philosophical Magazine A*, 77(5):1273–1299, 1998.

[22] C. Craciunescu, Y. Kishi, T.A. Lograsso, and M. Wuttig. Martensitic transformation in Co_2NiGa ferromagnetic shape memory alloys. *Scripta Materialia*, 47(4):285–288, 2002.

[23] A. N. Lavrov, S. Komiya, and Y. Ando. Antiferromagnets - Magnetic shape-memory effects in a crystal. *Nature*, 418(6896):385–386, 2002.

[24] J. Liu, HX. Zheng, YL. Huang, MX. Xia, and JG. Li. Microstructure and magnetic field induced strain of directionally solidified ferromagnetic shape memory CoNiAl alloys. *Scripta Materialia*, 53:29–33, 2005.

[25] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 439(7079):957–960, 2006.

[26] T. Mehaddene, J. Neuhaus, W. Petry, K. Hradil, P. Bourges, and A. Hiess. Phonon dispersions of Ni-Mn-Al shape memory alloy. *Material Science and Engineering A*, 481:197–200, 2008.

[27] J. Buschbeck, I. Opahle, S. Faehler, L. Schultz, and M. Richter. Magnetic properties of Fe-Pd magnetic shape memory alloys: Density functional calculations and epitaxial films. *Physical Review B*, 77(17):174421, 2008.

[28] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, and O. Gutfleisch. Martensitic transformation and magnetic properties in Ni-Fe-Ga-Co magnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, 56:3177–3186, 2008.

[29] J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina, and O. Gutfleisch. Reversibility of magnetostructural transition and associated magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co. *Applied Physics Letters*, 93 (10)(102512), 2008.

[30] A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, and J. Tani. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $Ni_{(2+x)}Mn_{(1-x)}Ga$. *Physical Review B*, 59(2):1113–1120, 1999.

[31] R.W. Overholser, M. Wuttig, and D.A. Neumann. Chemical ordering in Ni-Mn-Ga heusler alloys. *Scripta Materialia*, 40(10):1095–1102, 1998.

[32] F. Heusler and E. Take. The nature of the Heusler alloys. *Physikalische Zeitschrift*, 13:897–908, 1912.

[33] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, and M.S. Peak. Magnetic order and phase-transformation in Ni_2MnGa. *Philosophical Magazine B*, 49(3):295–310, 1984.

[34] V.A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari, J. Pons, and V.V. Kokorin. Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys. *Physical Review B*, 58(5):2659–2662, 1998.

[35] J. Enkovaara, A. Ayuela, A.T. Zayak, P. Entel, L. Nordstrom, M. Dubee, J. Jalkanen, J. Impola, and R.M. Nieminen. Magnetically driven shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 378:52–60, 2004.

[36] V. V. Martynov and V. V. Kokorin. The crystal-structure of thermally-induced and stress-induced martensites in Ni_2MnGa single-crystals. *Journal de Physique III*, 2(5):739–749, 1992.

[37] A. T. Zayak, P. Entel, J. Enkovaara, A. Ayuela, and R. M. Nieminen. First-principles investigations of homogeneous lattice-distortive strain and shuffles in Ni_2MnGa. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 15(2):159–164, 2003.

[38] A.T. Zayak and P. Entel. Role of shuffles and atomic disorder in Ni-Mn-Ga. *Materials Science and Engineering A*, 378(1-2):419–423, 2004.

[39] S. H. Guo, Y. H. Zhang, B. Y. Quan, J. L. Li, and X. L. Wang. Martensitic transformation and magnetic-field-induced strain in magnetic shape memory alloy NiMnGa melt-spun ribbon. *Materials Science Forum*, 475-479:2009–2012, 2005.

[40] V. C. Solomon, M. R. McCartney, D. J. Smith, Y. Tang, A. E. Berkowitz, and R. C. O'Handley. Magnetic domain configurations in spark-eroded ferromagnetic shape memory Ni-Mn-Ga particles. *Applied Physics Letters*, 86(19), 2005.

[41] J. Feuchtwanger, S. Michael, J. Juang, D. Bono, R. C. O'Handley, S. M. Allen, C. Jenkins, J. Goldie, and A. Berkowitz. Energy absorption in Ni-Mn-Ga-polymer composites. *Journal of Applied Physics*, 93(10):8528–8530, 2003.

[42] J. Feuchtwanger, K. Griffin, J. K. Huang, D. Bono, R. C. O'Handley, and S. M. Allen. Mechanical energy absorption in Ni-Mn-Ga polymer composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272:2038–2039, 2004.

[43] J. Feuchtwanger, M. L. Richard, Y. J. Tang, A. E. Berkowitz, R. C. O'Handley, and S. M. Allen. Large energy absorption in Ni-Mn-Ga/polymer composites. *Journal of Applied Physics*, 97(10), 2005.

[44] J. Feuchtwanger, P. Lazpita, N. Vidal, J. M. Barandiaran, J. Gutierrez, T. Hansen, M. Peel, C. Mondelli, R. C. O'Handley, and S. M. Allen. Rearrangement of twin variants in ferromagnetic shape memory alloy-polyurethane composites studied by stroboscopic neutron diffraction. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 20(10):104247, 2008.

[45] J. Feuchtwanger, M. L. Richard, P. Lazpita, J. Gutierrez, J. M. Barandiaran, S. M. Allen, and R. C. O'Handley. Stress-induced twin boundary motion in particulate Ni-Mn-Ga/polymer composites. *Materials Science Forum*, 583:197–212, 2008.

[46] N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, W. Skrotzki, and L. Schultz. Compression-induced texture change in NiMnGa-polymer composites observed by synchrotron radiation. *Journal of Applied Physics*, 101(9):09C501, 2007.

[47] H. Hosoda, S. Takeuchi, T. Inamura, and K. Wakashima. Material design and shape memory properties of smart composites composed of polymer and ferromagnetic shape memory alloy particles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 5(4):503–509, 2004.

[48] S. Conti, M. Lenz, and M. Rumpf. Modelling and simulation of magnetic-shape-memory polymer composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(7):1462–1486, 2007.

[49] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, Y. W. Lai, J. McCord, L. Schultz, and S. Faehler. Stray field induced microstructure in freestanding magnetic shape memory NiMnGa films. noch nicht publiziert, 2008.

[50] H.H. Liebermann and C.D. Graham. Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions. *IEEE Transactions on Magnetics*, MAG-12(6):921–923, 1976.

[51] O. Heczko, P. Svec, D. Janickovic, and K. Ullakko. Magnetic properties of Ni-Mn-Ga ribbon prepared by rapid solidification. *IEEE Transactions on Magnetics*, 38(5):2841 – 2843, 2002.

[52] A. Yan, O. Gutfleisch, T. Gemming, and K.-H. Müller. Microchemistry and magnetization reversal mechanism in melt-spun 2:17-type Sm-Co magnets. *Applied Physics Letters*, 83(11), 2003.

[53] R. E. Maringer and C. E. Mobley. Casting of metallic filament and fiber. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(6):1067–1071, 1974.

[54] F. Lehnert, G. Lotze, and G. Stephani. Production, properties and application of metallic short fibers. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 22(9):355–358, 1991.

[55] R. Bruning, P. Scholz, I. Morgenthal, O. Andersen, and B. Ondruschka. Innovative catalysts for oxidative dehydration reactions in the gas phase - Metallic short fibres. *Chemie Ingenieur Technik*, 76(6):693–699, 2004.

[56] L. Reimer. Scanning Electron Microscopy. *Springer-Verlag*, 1985, ISBN 3-540-13530-8.

[57] G. P. Thomson. Experiments on the diffraction of cathode rays. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117(778):600–609, 1928.

[58] S. Nishikawa and S. Kikuchi. Diffraction of cathode rays by mica. *Nature*, 121:1019–1020, 1928.

[59] S. Nishikawa and S. Kikuchi. Diffraction of cathode rays by calcite. *Nature*, 122:726–726, 1928.

[60] J. A. Venables and C. J. Harland. Electron backscattering patterns - New technique for obtaining crystallographic information in scanning electron-microscope. *Philosophical Magazine*, 27(5):1193–1200, 1973.

[61] R. A. Schwarzer. Automated crystal lattice orientation mapping using a computer-controlled SEM. *Micron*, 28(3):249–265, 1997.

[62] D. J. Dingley and V. Randle. Microtexture determination by electron back-scatter diffraction. *Journal of Materials Science*, 27(17):4545–4566, 1992.

[63] D. Dingley. Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy. *Journal of Microscopy-Oxford*, 213:214–224, 2004.

[64] V. Randle and O. Engler. Introduction to Texture Analysis. *Gordon and Breach Science Publishers*, ISBN 90-5699-224-4, 2000.

[65] H. Hubert and R. Schäfer. Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures. *Springer-Verlag*, ISBN 3-540-64108-4, 1998.

[66] Y. W. Lai, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, R. Schafer, L. Schultz, and J. McCord. Absence of magnetic domain wall motion during magnetic field induced twin boundary motion in bulk magnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, 90(19), 2007.

[67] C. Segui, J. Pons, and E. Cesari. Effect of atomic ordering on the phase transformations in Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Acta Materialia*, 55:1649–1655, 2007.

[68] F. Albertini, S. Besseghini, A. Paoluzi, L. Pareti, M. Pasquale, F. Passaretti, C. P. Sasso, A. Stantero, and E. Villa. Structural, magnetic and anisotropic properties of Ni_2MnGa melt-spun ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242:1421–1424, 2002.

[69] T. Waitz, T. Antretter, F. D. Fischer, N. K. Simha, and H. P. Karnthaler. Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(2):419–444, 2007.

[70] Y. Ge, O. Heczko, O. Soderberg, and V. K. Lindroos. Various magnetic domain structures in a Ni-Mn-Ga martensite exhibiting magnetic shape memory effect. *Journal of Applied Physics*, 96(4):2159–2163, 2004.

[71] L. Righi, F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, and G. Calestani. Commensurate and incommensurate "5Mmmodulated crystal structures in Ni-Mn-Ga martensitic phases. *Acta Materialia*, 55(15):5237–5245, 2007. Righi, L. Albertini, F. Pareti, L. Paoluzi, A. Calestani, G.

Anhang A

Eigene wissenschaftliche Beiträge

Veröffentlichungen zum Thema MSM

- O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch: Magnetic shape memory phenomena, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, Springer-Verlag (2008) in Vorbereitung.
- N. Scheerbaum, O. Heczko, J. Liu, D. Hinz, L. Schultz, O. Gutfleisch: Magnetic field-induced twin boundary motion in polycrystalline NiMnGa fibres, *New Journal of Physics* 10 (2008) 73002/1-8.
- J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina, O. Gutfleisch: Reversibility of magnetostructural transition and associated magnetocaloric effect in NiMnInCo, *Applied Physics Letters* 93 (2008) 102512.
- J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch: A high-temperature coupling of martensitic and magnetic transformations and magnetic entropy change in NiFeGaCo alloys, *Scripta Materialia* 59 (2008) 1063-1066.
- J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch: Magnetostructural transformation in NiMnInCo ribbons, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 162509/1-3.
- M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, U. Roessler, J. McCord, N. Scheerbaum, L. Schultz, S. Faehler: Magnetically induced reorientation of martensite variants in constrained epitaxial NiMnGa films grown on MgO(001), *New Journal of Physics* 10 (2008) 23040/1-20.
- J. Liu, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch: Comparative Study of Structural and Magnetic Properties of Bulk and Powder $Ni_{52}Fe_{17}Ga_{27}Co_4$ Magnetic Shape Memory Alloy, *IEEE Transaction on Magnetics* (2008) angenommen.
- J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch: Martensitic transformation and magnetic properties in NiFeGaCo magnetic shape memory alloys, *Acta Materialia* 56 (2008) 3177-3186.

- Y. W. Lai, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, R. Schäfer, L. Schultz, J. McCord: Absence of magnetic domain wall motion during magnetic field induced twin boundary motion in bulk magnetic shape memory alloys, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 192504.

- N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, L. Schultz: Textured polymer bonded composites with NiMnGa magnetic shape memory particles, *Acta Materialia* 55 (2007) 2707-2713.

- N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, W. Skrotzki, L. Schultz: Compression-induced Texture Change in NiMnGa Polymer Composites observed by Synchrotron Radiation, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 09C501.

- D. Hinz, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, L. Schultz: Polyester bonded textured composites with single crystalline shape memory NiMnGa particles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 2785-2787.

Veröffentlichungen zum Thema ECAP

- W. Skrotzki, N. Scheerbaum, C.-G. Oertel, H.-G. Brokmeier, S. Suwas, L.S. Toth: Recrystallization of high-purity aluminium during equal channel angular pressing, *Acta Materialia* 55 (2007) 2211-2218.

- W. Skrotzki, N. Scheerbaum, C.-G. Oertel, R. Arruffat-Massion, S. Suwas, L.S. Toth: Microstructure and texture gradient in copper deformed by equal channel angular pressing, *Acta Materialia* 55 (2007) 2013-2024.

- W. Skrotzki, N. Scheerbaum, C.-G. Oertel, H.-G. Brokmeier, S. Suwas, L.S. Toth: Texture formation during ECAP of aluminum alloy AA 5109, *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation* 503-504 (2006) 99-106.

- W. Skrotzki, N. Scheerbaum, C.-G. Oertel, H.-G. Brokmeier, S. Suwas, L.S. Toth: Texture gradient in ECAP silver measured by synchrotron radiation, *Materials Science Forum* 495-497 (2005) 821-826.

- W. Skrotzki, N. Scheerbaum, C.-G. Oertel, H.-G. Brokmeier, S. Suwas, L.S. Toth: Texture gradient in ECAP copper measured by synchrotron radiation, *Texture and Anisotropy of Polycrystals* II 105 (2005) 327-332.

- W. Skrotzki, N. Scheerbaum, C.-G. Oertel, H.-G. Brokmeier, S. Suwas, L.S. Toth: Oblique cube texture formation in high purity aluminum during equal channel angular pressing, *Texture and Anisotropy of Polycrystals* II 105 (2005) 351-356.

Veröffentlichungen zum Thema Kohlenstoffnanoröhrchen

- J.I.B. Wilson, N. Scheerbaum, S. Karim, N. Polwart, P. John, Y. Fan, A.G. Fitzgerald: Low temperature plasma chemical vapour deposition of carbon nanotubes, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 918-921.

Eingeladene Vorträge

- N. Scheerbaum, J. Liu, O. Heczko, L. Schultz, O. Gutfleisch: NiMnGa-fibres and their use in NiMnGa-Polymer-Composites, *Institutsseminar am IIT* Bombay (Indien), planmäßig am 12./13.01.2009.

- N. Scheerbaum, J. Liu, L. Schultz, O. Gutfleisch: NiMnGa-fibres and NiMnGa-polymer-composites, *International Conference on Active/Smart Materials* in Madurai (Indien), planmäßig am 09.01.2009.

- N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, L. Schultz: Polymer bonded composites with textured Ni_2MnGa particles, *Edgar-Luescher-Seminar*, Klosters (Schweiz), 09.02.2006.

- N. Scheerbaum, O. Gutfleisch, D. Hinz, L. Schultz: Magnetic shape memory alloys, *Institutsseminar am Institut für Strukturphysik*, TU Dresden, 25.10.2005.

Anhang B

Danksagung

Ich möchte mich bedanken bei

- Prof. Dr. Ludwig Schultz und Dr. Oliver Gutfleisch für das Ermöglichen und die stete Unterstützung dieser Arbeit,
- den Firmen Plansee SE und Siemens AG für die Unterstützung und freundliche Zusammenarbeit,
- Dr. Kirill Khlopkov für die Unterstützung bei den MFM-Aufnahmen,
- Tilmann Leisegang (TU Dresden) für das Durchführen der Einkristalldiffraktometrie,
- Dr. WengYong Zhang für das Herstellen der rascherstarrten NiMnGa-Bänder,
- Katja Berger, Bernhard Gebel, Kerstin Pittruff, Monika Herrich und Marina Gründlich für die freundliche und stete Unterstützung am REM, im Labor und bei der Probenpräparation,
- Andrea Voss und Hansjörg Klauß für das Durchführen der chemischen Analyse und einiger Verformungsversuche,
- Juljane Thielsch, Claudia Patschureck and Dr. Uwe Gaitzsch für das kritische Korrekturlesen,
- Dr. Dietrich Hinz für die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft,
- Anne, Carine, Christian, Claudi, Dietrich, Emica, Franzi, Franzi, Isabel, Jian, Jule, Julia, Julia, Jörg, Katja, Kirill, Konrad, Micha, Oleg, Oliver, Pramod, Ryan, Sandra, Stefania, Tine, Tom, Ute und auch alle die sich hier suchen und nicht aufgezählt finden, dass Sie als IFW-Mitkämpfer das Drumherum sehr angenehm gestalten,
- all den wohlmeinenden Mitmenschen, die mich sonst noch umgeben, ganz besonders meine Familie.

Anhang C

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Dissertation wurde am IFW Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Dr. Oliver Gutfleisch und Prof. Dr. Ludwig Schultz angefertigt.