

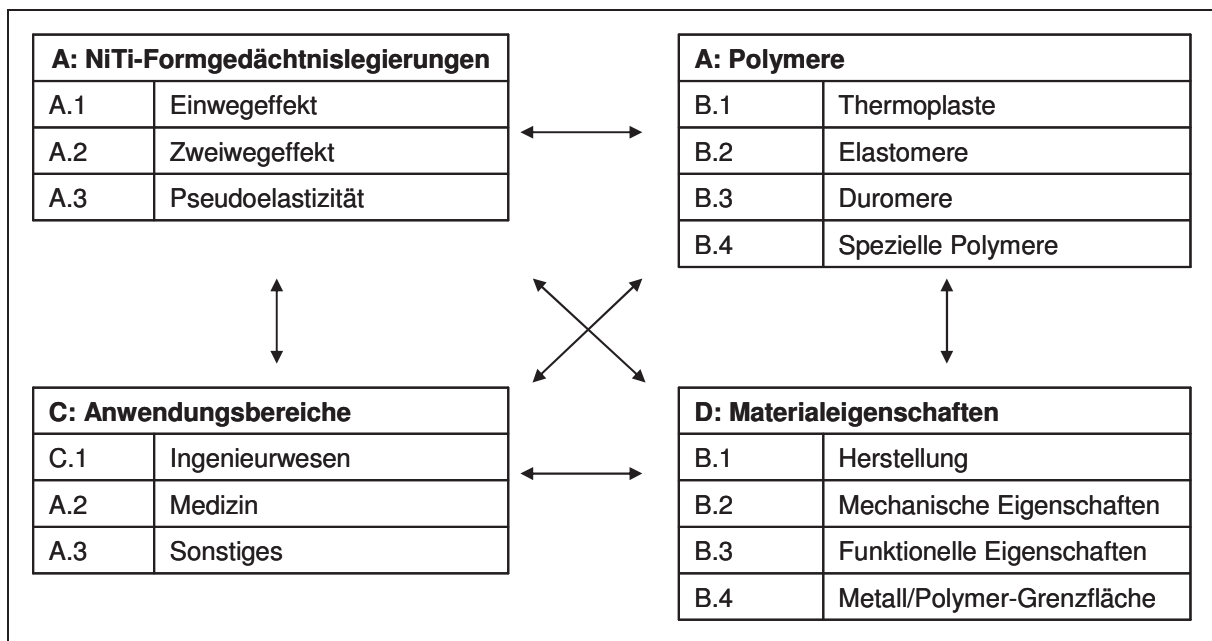
# 1 Einleitung

Neu- und Weiterentwicklungen von Werkstoffen eröffnen oft Perspektiven für innovative Anwendungen in vielen Bereichen, wie z.B. dem Maschinenbau und der Medizintechnik. Dabei werden im Wesentlichen zwei methodische Ansätze verfolgt. Zum einen werden bekannte Legierungssysteme unter Variation der Zusammensetzung oder des Herstellungsverfahrens hinsichtlich ihrer mechanischen, physikalischen oder chemischen Eigenschaften zweckmäßig weiter optimiert. Zum anderen können neue Werkstoffeigenschaften auch durch den Verbund verschiedener Werkstoffe erzielt werden. So werden etwa metallische, keramische und polymere Werkstoffe gezielt miteinander kombiniert und dadurch neue Eigenschaften erreicht, deren Charakterisierung Gegenstand der laufenden Forschung ist.

Eine spezielle Werkstoffgruppe, die so genannten Formgedächtnislegierungen (FGL) (engl. Shape Memory Alloys (SMA)) gewinnen aufgrund ihrer besonderen funktionellen Eigenschaften aktuell immer mehr an Bedeutung bei der Entwicklung hybrider Materialkombinationen mit hohem Anwendungspotenzial [1-3]. Als Verbundpartner eignen sich unter anderem Polymere, die jedoch im Hinblick auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften der FGL gezielt ausgewählt werden müssen.

Der Formgedächtnis (FG)-Effekt besteht darin, dass bei gewissen Temperatur- und Spannungszuständen lediglich durch Temperaturänderung oder mechanisches Entspannen eine reversible Formänderung von einigen Prozent Dehnung einer zuvor nicht zu stark verformten Probe hervorgerufen wird. Dieses Verhalten beruht auf einer reversiblen Phasenumwandlung zwischen einer Hochtemperaturphase Austenit ( $\gamma$ ) und einer Tieftemperaturphase Martensit ( $\alpha$ ). Diese Phasenumwandlung erfolgt diffusionslos bei Temperaturen deutlich unterhalb der Schmelztemperatur über eine Kombination aus gittervarianter Scherung und Volumenänderung sowie gitterinvarianter Gleitung und Zwillingsbildung. Die Atome behalten dabei jedoch ihre nächsten Nachbaratome, wodurch auch die lokale chemische Zusammensetzung erhalten bleibt [4]. Man unterscheidet beim Formgedächtniseffekt drei thermodynamische Anomalien: den Einwegeffekt, den Zweiwegeffekt und die Pseudoelastizität (Abbildung 1-2).

Obwohl die Formgedächtnislegierungen an sich bereits gute funktionelle und strukturelle Eigenschaften haben, kann ihr Anwendungsgebiet beispielsweise in den Bereichen Maschinenbau und Medizintechnik durch die Beschichtung mit Polymeren bedeutend erweitert werden. Dieses ist ein werkstoffwissenschaftlich herausforderndes Thema, da es vier große Bereiche umfasst, deren Wechselwirkung besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht werden muss. Eine Gliederung dieser vier Fundamentalbereiche zeigt die Systematik in Abbildung 1-1 [3].



**Abbildung 1-1: Systematische Gliederung der Gebiete, die bei der Herstellung von Verbunden aus Formgedächtnislegierungen und Polymeren eng wechselwirken [2]**

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der technisch sinnvollen Integration von Komponenten aus Formgedächtnislegierungen und polymeren Werkstoffen zu einem Gesamtsystem, indem eine Haftung zwischen den Verbundpartnern geschaffen oder verbessert wird. So können die Eigenschaften von Formgedächtnislegierungen mit denen der Polymere unter Synergiegewinn kombiniert werden. Dadurch lassen sich neue funktionelle Werkstoffeigenschaften erzielen, die im Ingenieurwesen, in der Medizintechnik und vielen anderen Anwendungsfeldern genutzt werden können. Einige bereits etablierte Anwendungen, die auf dieser Art von Verbundwerkstoffen beruhen, werden im Abschnitt 2.2 vorgestellt.

Die Herstellung von FGL-Polymer-Verbunden verlangt nicht nur genaue Kenntnisse der funktionellen und strukturellen Eigenschaften der individuellen Komponenten. Es müssen auch weitere Werkstoffeigenschaften, die erst durch die Kombination der Komponenten zu einem Verbund zum Tragen kommen, nicht nur hinsichtlich der Anwendung, sondern vor allem auch mit Blick auf die Fertigung, betrachtet werden. Als Beispiel hierfür sei die Haftung zwischen den Komponenten des Verbunds genannt. Aufgrund der Fülle von möglichen Kombinationen beschränkt sich diese Arbeit jedoch auf die Kombination von pseudoelastischen NiTi-Formgedächtnislegierungen mit dem Thermoplasten Polyamid 6 (PA 6). Die Herstellung des Verbunds geschieht dabei durch Spritzgießen, da dieses ein weit verbreitetes Verfahren ist.

Im Folgenden werden die funktionellen Eigenschaften von NiTi-FGL und die zugrunde liegenden mikrostrukturellen Vorgänge kurz erläutert, um die Wirkungsweise der FG-Komponente in einem derartigen Verbundwerkstoff zu beleuchten.

## **Formgedächtnislegierungen**

Derzeit gibt es eine Reihe von Legierungen, die den Formgedächtniseffekt aufweisen. Nickel-Titan (NiTi)-Formgedächtnislegierung werden allerdings am häufigsten verwendet, da sie hervorragende funktionelle Eigenschaften bei gleichzeitig guter struktureller Stabilität aufweisen. Ein Beispiel hierfür ist die Tatsache, dass NiTi-Einwegformgedächtnislegierungen die maximal bekannte reversible Dehnung bei polykristallinen Materialien von ca. 8% zeigen.

### ***Einwegeffekt***

Der Einwegeffekt zeichnet sich dadurch aus, dass eine deutlich über den hookeischen Bereich hinausgehende, jedoch nicht zu große mechanische Verformung von einigen Prozent, im martensitischen Zustand lediglich durch Erwärmen in den Austenit praktisch vollständig zurückgebildet werden kann (Abbildung 1-2). Dies ist möglich, da Versetzungsprozesse keine wesentliche Rolle bei dieser nur scheinbaren plastischen Verformung spielen. Stattdessen wird der thermisch gebildete und dadurch in verschiedenen Varianten vorliegende, stark verzwilligte Martensit ( $\alpha^-/\alpha^+$ ) während dieses Vorgangs lediglich entzwillingt ( $\alpha^- \rightarrow \alpha^+$ ). Dabei werden die Zwillingsgrenzen so verschoben, dass in Bezug auf die anliegende Spannung günstig orientierte Bereiche auf Kosten ungünstig orientierter Bereiche wachsen

(Akkommodation). Eine polykristalline Probe, die im vollständig thermisch verzwilligten Martensit vorliegt, kann bis zu ca. 8% scheinbar plastisch (pseudoplastisch) verformt werden. Bei nachfolgender Entlastung bleibt die pseudoplastische Dehnung bis auf den demgegenüber vernachlässigbar geringen konventionellen elastischen Dehnanteil bestehen. Durch anschließende Erwärmung über die Austenit-Starttemperatur  $A_s$  wandelt sich der nun mehr oder weniger entzwilligte Martensit in Austenit um und die Verformung wird nahezu vollständig rückgängig gemacht [4]. Es bleibt kaum eine Restverformung im Bauteil zurück, wenn ein gewisser Kraft-Dehnungsbereich nicht häufiger überschritten wird. Andernfalls tritt eine funktionelle Ermüdung auf. Nach Abkühlung aus dem Austenit liegt wieder ein thermisch verzwilligter Martensit vor. Eine äußere Formänderung tritt beim Abkühlen nicht auf, da interne Spannungen durch Selbstakkommodationsprozesse abgebaut werden. Der Effekt kann durch erneute Verformung des Martensits innerhalb bestimmter Grenzen zyklisch bis zu  $10^7$ -mal wiederholt werden [5].

### ***Zweiwegeffekt***

Beim Zweiwegeffekt tritt sowohl bei der Erwärmung als auch beim Abkühlen des Materials mit einer gewissen Temperaturhysterese eine reversible Formänderung auf [6]. Die Voraussetzung für den Zweiwegeffekt sind zusätzliche innere oder äußere mechanische Spannungen. Man unterscheidet daher zwischen extrinsischem und intrinsischem Zweiwegeffekt [4].

- *Extrinsischer Zweiwegeffekt*

Beim extrinsischen Zweiwegeffekt erfolgt die Formänderung beim Abkühlen unter Einwirkung einer äußeren Kraft. Diese ist so bemessen, dass sie im Austenit ( $T > A_f$ ) lediglich eine elastische Verformung erzeugt, während sie nach Abkühlen auf  $T < M_s$  im Martensit eine pseudoplastische Verformung hervorruft. Dann liegt wie im Fall des Einwegeffekts wieder ein mehr oder weniger entzwilligter Martensit vor. Durch Erwärmung ( $T > A_f$ ) wird die pseudoplastische Verformung wieder rückgängig gemacht [4].

- *Intrinsischer Zweiwegeffekt*

Beim intrinsischen Zweiwegeffekt läuft die Formänderung rein temperaturabhängig aufgrund der Phasenumwandlung ( $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ ) ab [4]. Es treten keine von außen wirkenden Kräfte auf,

sondern es wirken allein innere Spannungen, die durch Gitterdefekte, wie z.B. Versetzungen, Ausscheidungen, Fremdatome oder Leerstellen, erzeugt wurden [5]. Diese internen Spannungen lassen beim Abkühlen bevorzugte Martensitvarianten entstehen, mit denen die äußere Formannahme einhergeht. Zur Einstellung dieses Effektes ist daher vorab eine zyklische, thermomechanische Trainingsbehandlung notwendig, wobei dem Werkstoff eine bestimmte Hoch- und eine Tieftemperaturform eingeprägt wird [4].

### ***Pseudoelastizität***

Der Oberbegriff „Pseudoelastizität“ bei NiTi-FGL wird in dieser Arbeit synonym für superelastisches Verhalten der Formgedächtnislegierungen benutzt (in Abgrenzung zum „gummiartigen“ Verhalten des durch starke Verformung stabilisierten Martensits). Der pseudoelastische Effekt ist ein rein mechanischer Effekt. Bei Betrachtung des  $\sigma$ - $\epsilon$ -Diagramms beobachtet man zunächst eine linear-elastische Verformung der Hochtemperaturphase Austenit ( $T > A_f$ ), auf die dann ein ausgeprägtes Plateau folgt. Dieser Bereich ist auf eine spannungsinduzierte Martensitbildung zurückzuführen. Im Gegensatz zum thermischen Martensit ist der spannungsinduzierte Martensit entzwillingt. Innerhalb dieses Bereichs bleibt die Spannung bei gewissen Versuchstemperaturen annähernd konstant. Man spricht daher von einer Plateauspannung. An das Plateau schließt sich ein weiterer elastischer Bereich an, in dem der entzwilligte Martensit elastisch verformt wird, bevor bei noch höheren Spannungen die übliche plastische Verformung auftritt. Da der Effekt der Superelastizität bei Raumtemperatur erwünscht ist, erfolgen die Phasenumwandlungen mit  $A_f$  zwischen ca.  $-30\text{ °C}$  und ca.  $0\text{ °C}$  bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei FGL mit Einwegeffekt. Auch hier lassen sich wie beim Einwegeffekt reversible Dehnungen von ca. 8 % erreichen [5].

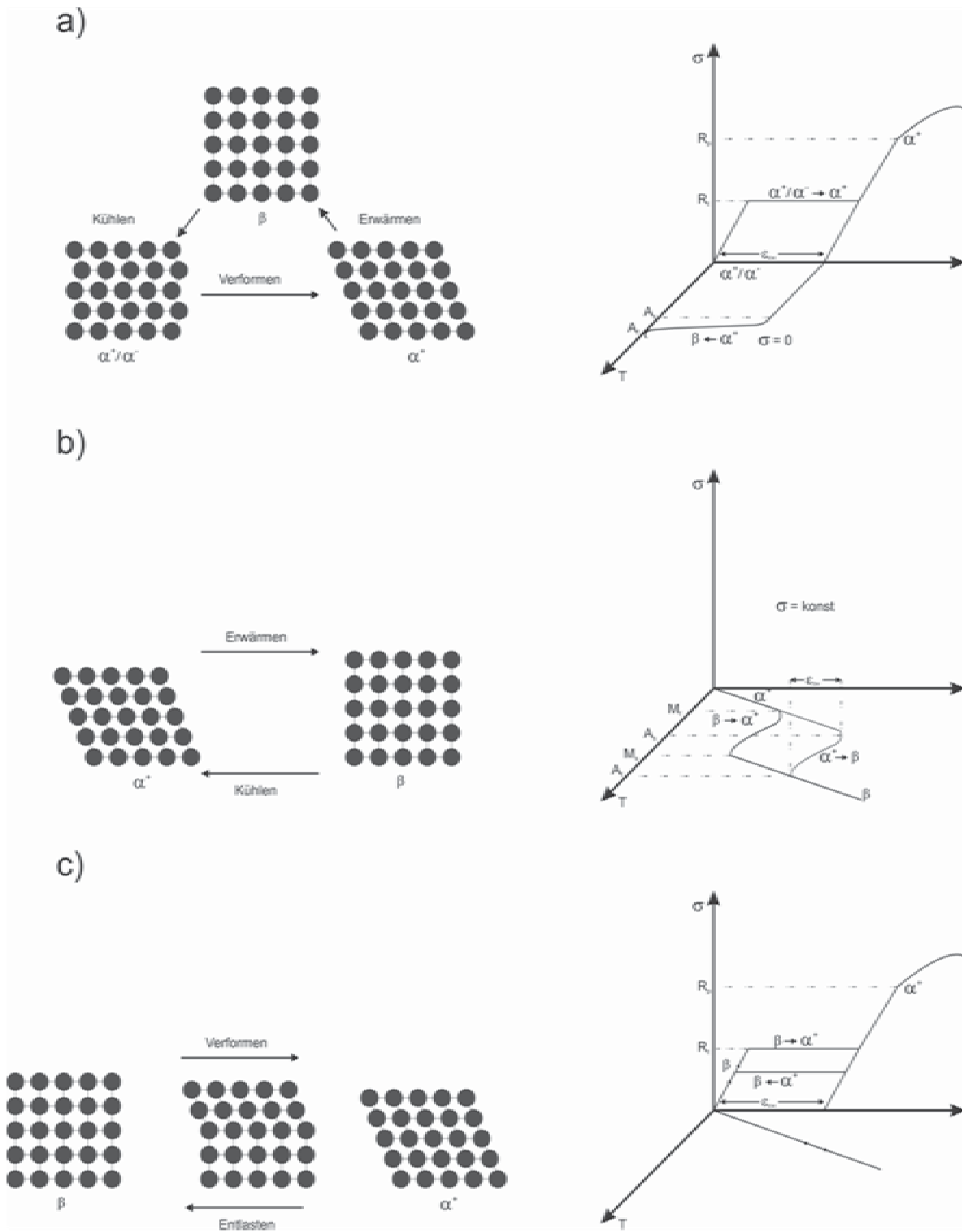


Abbildung 1-2: Thermodynamische Anomalien der NiTi-Formgedächtnislegierungen, a)Einwegeffekt, b)Zweiwegeffekt und c)Pseudoelastizität [7]

## **Polymere**

Die seit Jahren steigende Bedeutung von Polymeren in der Technik ist darauf zurückzuführen, dass sie im Allgemeinen kostengünstig, einfach zu verarbeiten, leicht und flexibel sind, wodurch sie ein breites Anwendungsspektrum bieten [8]. Dabei wird auch in Kauf genommen, dass die mechanischen Eigenschaften von Polymeren nicht nur von ihrer chemischen und physikalischen Struktur, sondern ebenfalls von den Umgebungsbedingungen während des Einsatzes abhängen. Zweckdienlicherweise unterscheidet man zwischen Thermoplasten, Elastomeren und Duromeren.

### ***Thermoplaste***

Thermoplastische Kunststoffe sind dadurch gekennzeichnet, dass sie vor allem aus linearen, unverzweigten Ketten aufgebaut sind, zwischen denen nur geringe physikalische Anziehungskräfte wirken. Aufgrund dieser schwachen thermolabilen Wechselwirkung erweichen Thermoplaste beim Erwärmen bis hin zu deutlichem Fließverhalten und erhärten wieder beim Abkühlen, denn beim mäßigen Erhitzen wird lediglich die schwache Wechselwirkung zwischen den Molekülketten weiter verringert, wohingegen die molekulare Grundstruktur erhalten bleibt. Die mechanischen Eigenschaften der Thermoplaste werden durch deren Glastemperaturen  $T_g$  bestimmt. Die Glastemperatur ist definiert als die Temperatur, unterhalb der die Thermoplaste glasartig-spröde erstarren und oberhalb der sie sich wie zähflüssige Schmelzen verhalten. Thermoplaste können weiterhin teilkristallin vorliegen. Kristalline Bereiche erhöhen die Steifigkeit und steigern die Zugfestigkeit. Der Einsatzbereich der teilkristallinen Thermoplaste wird nicht nur durch die Glastemperatur der amorphen Matrix, sondern auch durch den Schmelzpunkt der kristallinen Phase begrenzt. Häufig verwendete Thermoplaste sind Polyethylen (PE), Polyamid (PA), Polyvinylchlorid (PVC), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) [8, 9].

### ***Duromere***

Duromere sind steife, spröde, temperatur- und medienbeständige Kunststoffe. Sie setzen sich aus Monomeren oder Oligomeren zusammen, die durch chemische Bindungen (kovalente oder Ionenbindungen) eng vernetzt sind. Die Voraussetzung für die Bildung eines räumlichen Netzwerkes ist das Vorhandensein von drei oder mehr funktionellen Gruppen pro Molekül, andernfalls bilden sich nur lineare, unvernetzte Ketten. Demnach eignen sich nur Moleküle

mit Seitengruppen, die für die Reaktion nur eine geringe Aktivierung benötigen. Die Aktivierung kann durch Erwärmen, Bestrahlen oder den Zusatz von Katalysatoren erfolgen. Auch möglich ist die Zumischung von Atomen und Molekülen, die die Brücken herstellen. Durch die starke Vernetzung der Moleküle sind Duromere nicht schmelzbar. Bei Wärmezufuhr können sich physikalische Bindungen zwar lösen, die chemischen Bindungen schließen ein Abgleiten der Ketten voneinander jedoch aus. So zeigen Duromere lediglich einen Erweichungsbereich, in dem die Steifigkeit auf 1/100 absinkt, ohne dass das Material jedoch schmilzt. Ab einer bestimmten Temperatur werden die Bindungen dann chemisch zersetzt. Die Formgebung muss bei den Duromeren entweder im unvernetzten Zustand erfolgen, worauf die Härtung durch Vernetzung folgt, oder spanend. Beispiele für häufig verwendete Duromere sind ungesättigte Polyesterharze (UP), Epoxidharze (EP), Phenolharze (PF), Melamin- (MF) und Harnstoffharze (UF), Acrylatharze und Silikonharze. Anwendung finden sie als faserverstärkte Kunststoffe im Apparate- und Sportgerätebau sowie im Flugzeugbau und in der Raumfahrt [8-10].

### *Elastomere*

Elastomere bestehen aus stark verknäulten Molekülketten, die weniger stark vernetzt sind als die von Duromeren. Die Vernetzungspunkte stellen kovalente, ionische oder nebenvalente Bindungen zweier oder mehrerer Molekülketten dar, wobei die kovalenten Verknüpfungen irreversibel, die ionischen und nebenvalenten dagegen reversibel sind. Die Verknäulbarkeit hängt von der Rotationsenergie der  $-C-C-$ Bindung ab, die möglichst gering sein soll. Aufgrund dieses Aufbaus sind nur geringe Kräfte notwendig, um die Molekülgerüste abzuscheren. Die verknäulten Fadenmoleküle lassen sich durch eine angelegte Spannung weit auseinander ziehen, wobei jedoch kein Abgleiten der Makromoleküle aneinander erfolgt. Durch die Streckung der Molekülketten wird ein Zustand höherer Ordnung und demnach geringer Entropie herbeigeführt. Dadurch entsteht eine Rückstellkraft, die die Molekülketten bei Entlastung wieder zu Knäueln zurückverformen lässt. Dies wird als reversibel-elastische Verformung bezeichnet. Die mechanischen Eigenschaften sind stark abhängig von der Vernetzungsdichte. Bei einer hohen Vernetzungsdichte erhält man Hartgummi, das sich wie ein Duromer verhält. Sind die ungesättigten Doppelbindungen nur teilweise abgesättigt, so erhält man Weichgummi, was dadurch nur eine verminderte chemische Beständigkeit



---

aufweist. Hergestellt wird die Vernetzung im Elastomer durch Vulkanisation von Rohkautschuk oder Latex. [8-10]