

***Phasenumwandlungsinduzierte Topografieentwicklung auf
NiTi-Formgedächtnislegierungen –
Einfluss auf die Integrität dünner
Polyelektrolytbeschichtungen***

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Wirt.-Ing. Jan Lackmann
aus *Geseke*

Tag des Kolloquiums: 20. Dezember 2011
Referent: *Prof. Dr.-Ing. Hans Jürgen Maier*
Korreferent: *Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier*

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------|---|----|
| 1 | Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen..... | 4 |
| 2.1 | Kristallografie und Thermodynamik des Austenit – Martensit Phasenüberganges..... | 4 |
| 2.2 | Formgedächtniseffekte und Anwendungen..... | 12 |
| 2.3 | Korrosive Eigenschaften und Biokompatibilität von NiTi-Legierungen | 19 |
| 2.4 | Herstellung und Eigenschaften von Polyelektrolytfilmen | 22 |
| 3 | Experimentelle Methoden..... | 32 |
| 3.1 | Substrate und Beschichtungsmaterialien..... | 32 |
| 3.2 | Prüfsysteme | 36 |
| 4 | Ergebnisse..... | 46 |
| 4.1 | Charakterisierung unbeschichteter Substrate..... | 46 |
| 4.1.1 | Mikrostruktur und Oberflächeneigenschaften | 46 |
| 4.1.2 | Pseudoelastizität..... | 50 |
| 4.1.3 | Dehnungslokalisation | 56 |
| 4.1.4 | Topografieausbildung an Korn- und Phasengrenzen..... | 63 |
| 4.2 | Charakterisierung beschichteter Substrate | 76 |
| 4.2.1 | Oberflächeneigenschaften beschichteter Substrate..... | 76 |
| 4.2.2. | Korrelation der Defektbildung mit der lokalen Dehnungsverteilung und Topografieausbildung..... | 81 |
| 4.2.3. | Defektbildung in verschiedenen Umgebungsmedien..... | 90 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.4. Defektbildung in modifizierten Schichten | 93 |
| 4.2.4. Defektbildung bei erhöhter Lastspielzahl | 99 |
| 5 Diskussion der Ergebnisse..... | 102 |
| 5.1. Mikrostruktureller Einfluss auf die Defektbildung..... | 102 |
| 5.2. Einfluss der makroskopischen Belastung | 111 |
| 5.3. Einfluss der Schichtchemie und der Wasserabsorption auf die Verformbarkeit..... | 115 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick | 119 |
| 7 Zusammenfassung / Summary | 124 |
| 8 Literatur | 126 |

1 Einleitung und Zielsetzung

In der modernen Bauteilentwicklung nehmen die spezifischen Anforderungen an die Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe stetig zu. In dem Spannungsfeld zwischen spezifischem Leistungsvermögen und Materialkosten nehmen die sogenannten Formgedächtnislegierungen (FGL) einen festen Platz ein, insbesondere bei der Entwicklung von Aktor-, Sensor- und Dämpfungsanwendungen [Ots02, Pre08]. Anstelle irreversibler Verformungen des Kristallgitters durch Versetzungsgleiten dominieren bei diesen Werkstofftypen temperatur- oder spannungsinduzierte thermoelastische Phasenumwandlungen. Makroskopische Dehnungen von mehreren Prozent können auf Grundlage dieses Mechanismus durch mechanische Belastung (Pseudoelastizität) oder thermische Aktivierung (Einwegeffekt) vollständig reversibel aufgebracht werden. Neben den intensiv untersuchten Fe- und Cu- basierten Formgedächtnislegierungen haben sich insbesondere äquiatomare Nickel-Titan (NiTi) Legierungen aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften durchgesetzt [Ots99]. NiTi-Legierungen bilden bei äquiatomarer Zusammensetzung eine intermetallische Phase, aus der im übersättigten Zustand durch gezielte Ausscheidung die Umwandlungseigenschaften adjustiert werden können [Fre10, Gal01]. Bei optimalen mikrostrukturellen Einstellungen können makroskopische Dehnungen von bis zu 8 % durch reversible kollektive Scherbewegung des Gitters aus der austenitischen B2 in die martensitische B19'-Phase aufgebracht werden. Durch die Kombination der mechanischen Eigenschaften mit der Ausbildung eines dichten und stabil aufhaftenden TiO_2 – Passivoxides, das die relativ hohe Biokompatibilität dieses Legierungstyps bedingt [Che03, Chr08, Kuj04; Ryh99], eignen sich NiTi-Legierung insbesondere für den Einsatz in biomedizinischen Anwendungen. Seit den 1980er Jahren werden NiTi-Legierungen daher zunehmend in der Medizintechnik eingesetzt, heutzutage haben sich am Markt zahlreiche Produkte wie invasive Instrumente oder Langzeitimplantate [Due02, Fen02; Kuj04; Pel00] etabliert, welche die spezifischen mechanischen Eigenschaften der NiTi-Legierungen nutzen.

Weil gelöstes Nickel im menschlichen Körper zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen wie der Veränderung des Zellwachstums [Kas03, Sto04] und bei höheren Konzentrationen sogar zu Krebserkrankungen führen kann [Oll02], wird die

Verwendung von NiTi-Legierungen für Langzeitimplantate kontrovers diskutiert. Zwar bleibt der messbare Ni-Ausstoß von elektrochemisch behandelten Oberflächen aufgrund eines optimierten Passivoxides meist unkritisch [Cis02, Poh08], aufgrund verbleibender oberflächennaher Nickeldepots [Sha08, Sha09] kann ein langanhaltender Schutz aber nicht sichergestellt werden. Durch zusätzliche Beschichtung der Oberflächen mit metallischen oder keramischen Materialien konnte eine Verbesserung des Korrosionsschutzes erreicht werden [Che06, Man06, Sta01, Sui06, Sun10]. Für die Beschichtung von NiTi-Substraten geeignete Materialien müssen allerdings neben ausreichenden Barriereigenschaften auch eine hohe Verformbarkeit und die Möglichkeit der Applikation auf komplexe Bauteilgeometrien miteinander kombinieren, wobei insbesondere das Erfordernis hoher Verformbarkeit der Beschichtungen vor dem Hintergrund der mechanischen Anforderung an die NiTi-Substrate bisher nicht ausreichend berücksichtigt wurde.

Hinsichtlich der formulierten Anforderungen könnten ultradünne Polyelektrolytfilme ein potentiell geeignetes Beschichtungssystem darstellen. Polyelektrolyte sind in Wasser dissoziierbare Polymere, die abhängig vom Ladungszustand als Polybasen oder Polysäuren vorliegen können. Durch einfaches Tauchen auch komplexer Substratstrukturen können durch elektrostatische Wechselwirkungen der entgegengesetzt geladenen Polysäuren und Polybasen im sogenannten LBL (engl. Layer by Layer) - Verfahren dünne Filme auf die Substratoberflächen aufgebracht werden [Dec92]. Dabei können die Kettenmorphologie und Ladungsdichte und damit die Schichteigenschaften gezielt durch den pH-Wert der verwendeten Polyelektrolytlösungen eingestellt werden [Shi00]. Die mechanischen- und Barriereigenschaften von Polyelektrolytfilmen sind zusätzlich durch Einbinden von organophilen Schichtsilikaten [Gia96] und durch Wärmebehandlung [Ric04] modifizierbar.

Vor dem Hintergrund der technischen Anforderungen an Beschichtungsmaterialien fokussiert die vorliegende Arbeit auf die experimentelle Untersuchung der Verformbarkeit dünner Polyelektrolytschichten auf pseudoelastisch verformbaren NiTi-Substraten. Die vorgestellten Ergebnisse wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie (TMC), Lehrstuhlinhaber Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier, im Rahmen des gemeinsamen DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) -Projektes „Investigation of the formability of thin nanoclay containing polyelectrolyte films on NiTi substrates in humid environments“ erarbeitet.

Als Beschichtungsmaterial wurde dabei das System Polyallylaminhydrochlorid (PAH) / Polyacrylsäure (PAA) aufgrund der gut dokumentierten Herstellungsparameter verwendet. Mögliche Verbesserungen der Filmeigenschaften sollten durch Modifizierung mittels Wärmebehandlung und Einbinden von Schichtsilikaten untersucht werden. Außerdem sollte der Einfluss von Wasserabsorption [Nol08] und Assoziation von Salzionen aus salzhaltigen Lösungen [Leb05] auf die Verformbarkeit durch Untersuchungen in unterschiedlichen Medien experimentell bestimmt werden. Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Filmmodifikationen wurden mittels Infrarot Reflexions Absorptions Spektroskopie (PM-IRRAS), Rasterkraftmikroskopie und Ellipsometrie hinsichtlich ihrer Schichtchemie und Morphologie vorcharakterisiert.

Substratseitig wurden viel- und einkristalline NiTi Legierungen mit einem Nickelgehalt von 50,9 at-% verwendet. Aus Studien zum Verformungsverhalten von NiTi-FGL ist bekannt, dass während der pseudoelastischen Verformung ausgeprägte Dehnungslokalisation auftreten kann, z.B. [Dal07]. In der vorliegenden Arbeit wurden daher lokale laterale Dehnungsverteilungen wie auch reversibel auftretende Topografieausprägungen auf der Substratoberfläche durch intensive Vorcharakterisierung untersucht.

In einem in-situ Versuchsaufbau wurden durch Kombination von pseudoelastischer Beanspruchung und hochauflösender Konfokal-, Licht und Rasterelektronenmikroskopie unbeschichtete und beschichtete Substrate verschiedener Modifikationen in verschiedenen Umgebungsmedien untersucht. Durch Korrelation detektierter Schichtdefekte mit mikrostrukturellen Eigenschaften und lokalen Dehnungs- und Topografieverteilungen auf den Substratoberflächen wurde die Verformbarkeit der Beschichtungen bewertet. Die Ergebnisse werden abschließend vor dem Hintergrund der phasenumwandlungsinduzierten Oberflächeneffekte, den chemischen Modifikationen der Filme und der Absorption von Wasser und Salzionen aus Umgebungsmedien diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kristallografie und Thermodynamik des Austenit – Martensit Phasenüberganges

Das binäre System Nickel – Titan weist entsprechend dem Phasendiagramm in Abbildung 2.1 bei Zusammensetzungen nahe 50 at.-% Ni die intermetallische NiTi Phase auf. Bei 1310 °C erstarrt die äquiatomare Legierung kongruent, also ohne Entmischung der enthaltenen Komponenten.

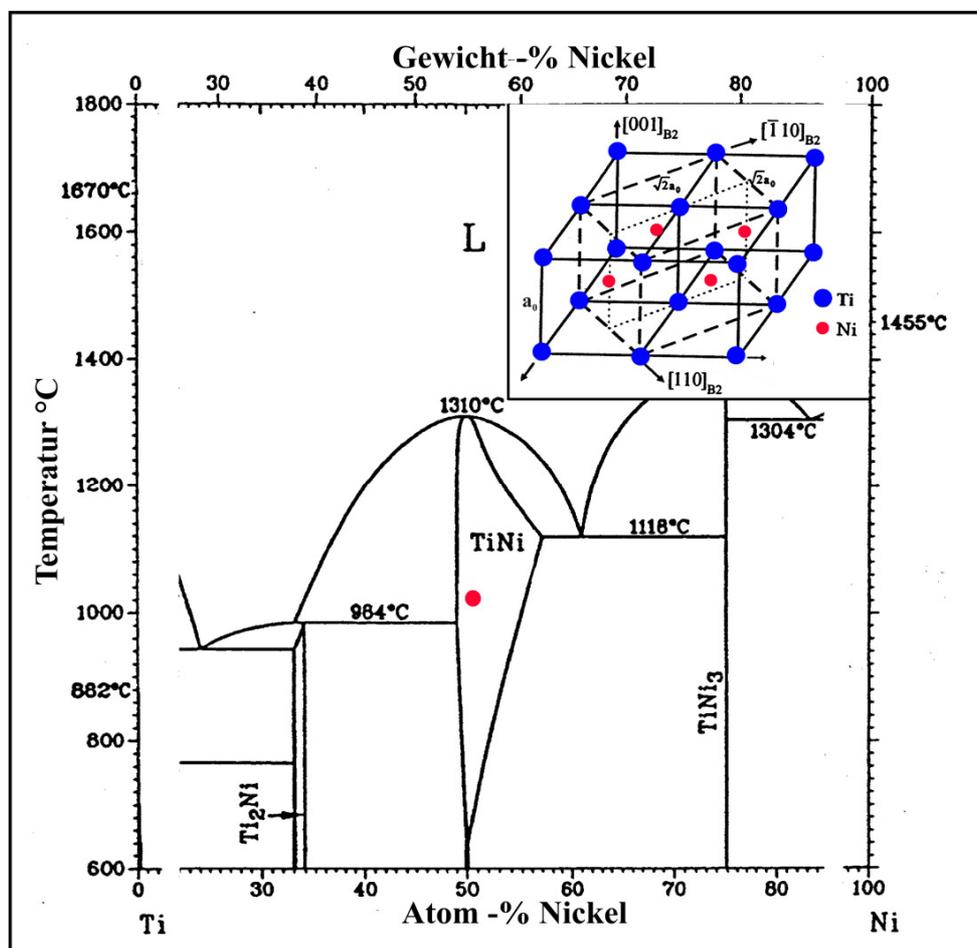


Abbildung 2.1: Phasendiagramm des binären NiTi-Systems nach [Ots99b]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Homogenisierungstemperatur von 1050 °C ist rot markiert. Der kristallografische Aufbau der B2 Struktur nach [Ren98] im Bereich des homogenen NiTi-Mischkristalles ist im Einschub dargestellt.

Die B2 – Raumgruppe liegt nur in einem schmalen Konzentrationsfenster metastabil vor, außerhalb des Homogenitätbereiches kommt es zu Titan- bzw. Nickel reichen

Entmischungen. Da unterhalb von 600 °C auch bei äquiatomaren Zusammensetzungen Entmischung stattfindet, müssen für technische Anwendungen übersättigte Mischkristalle durch rasche Abkühlung aus dem Homogenitätsbereich auf Raumtemperatur eingestellt werden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Legierungszusammensetzung von 50,9 at.-% Ni und die verwendete Homogenisierungstemperatur von 1050 °C ist Abbildung 2.1 rot markiert. Die resultierende Kristallstruktur B2 NiTi Mischkristall mit einem Atomabstand a_0 von 3.015 Å [Mat87] beschrieben werden. Der Einschub in Abbildung 2.1 zeigt den kristallografischen Aufbau von vier kubischen B2 Einheitszellen nach [Ren98]. Ausgehend von der tetragonalen Einheitszelle der B2-Struktur (gestrichelt) kann die martensitische Umwandlung, also das Umklappen in die monokline B19'-Struktur, erklärt werden.

Die makroskopisch nutzbaren Effekte des reversiblen Übergangs von der B2-Struktur in die martensitische Kristallstruktur sollen ausgehend von einer thermodynamischen Betrachtungsweise dargestellt werden. Grundsätzlich liegen äquiatomare NiTi-Legierungen in der B2-Struktur oberhalb der Gleichgewichtstemperatur T_0 vor. Die austenitische Gitterstruktur wird daher auch als Hochtemperaturphase bezeichnet. Unterhalb der Gleichgewichtstemperatur transformiert die in Abb. 2.1 dargestellte tetragonale Einheitszelle der B2-Struktur in die martensitische B19'-Struktur, die sogenannte Tieftemperaturphase. In realen Systemen muss zusätzlich zum chemischen Energieanteil, der durch Unterschreiten der Gleichgewichtstemperatur zur Verfügung gestellt wird, Energie zur Bildung von Phasengrenzflächen und zur elastischen Verzerrung der Kristallstruktur, bedingt durch Form und Volumenänderung der Kristallstruktur während der Phasenumwandlung, bereitgestellt werden. Die zur Umwandlung notwendige Änderung der Gibbschen Enthalpie ΔG_{tot} kann daher unterteilt werden in einen chemischen Anteil ΔG_{chem} und einen nicht chemischen Anteil $\Delta G_{\text{nicht-chem}}$. Aus der thermodynamischen Darstellung für das Phasengleichgewicht:

$$-\Delta G_{\text{chem}} + \Delta G_{\text{nicht-chem}} = 0 \quad (2.1)$$

wird erkennbar, dass der zur Umwandlung notwendige nicht chemische Energieanteil durch eine zusätzliche Unterkühlung ausgeglichen werden muss und die Phasenumwandlung daher nicht vollständig bei der Gleichgewichtstemperatur T_0

stattfindet. Vielmehr beginnt die Umwandlung bei einer Martensitstarttemperatur M_s , die unterhalb T_0 liegt und ist erst bei Erreichen der sogenannten Martensitfinishtemperatur M_f abgeschlossen. Aufgrund der Thermoelastizität der Umwandlung zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase ist die Phasenumwandlung reversibel. Bei Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur gilt Gleichung (2.2):

$$-\Delta G_{chem} - \Delta G_{nicht-chem} = 0 \quad (2.2)$$

Weil der nicht chemische Energieanteil elastisch im Kristall gespeichert wird, steht er zu Rückumwandlung in die Hochtemperaturphase zur Verfügung. Damit beginnt die Phasenumwandlung bei der Austenitstarttemperatur A_s , die oberhalb der Gleichgewichtstemperatur liegt und ist bei Erreichen der sogenannten Austenitfinishtemperatur A_f abgeschlossen.

Die ausschließlich temperaturinduzierte Phasenumwandlung resultiert in einer selbstakkomodierten martensitischen Struktur, die durch Zwillingsbildung und Bildung verschiedener Martensitvarianten die elastische Verzerrung des Kristallgitters minimiert. Nutzbar wird diese Gitterstruktur im sogenannten Einwegeffekt durch spannungsinduziertes Wachstum einzelner Varianten. In der vorliegenden Arbeit wurden die Kristalle ausschließlich oberhalb der Austenitfinishtemperatur verwendet. Die thermodynamische Betrachtung der Phasenumwandlung wird daher nach [Gal99] um eine von außen aufbrachte mechanische Spannung erweitert. Die zur spannungsinduzierten Bildung einer Martensitvariante (CVP, engl. correspondence variant pair) in einem Einkristall notwendige thermodynamische Triebkraft F^{CVP} kann vereinfacht beschrieben werden als:

$$F^{CVP} = B * (T_0 - T) + \sigma * \varepsilon \quad (2.3)$$

In dieser Betrachtung wird der nicht chemische Energieanteil aus den Gleichungen (2.1) und (2.2) zur Vereinfachung vernachlässigt. Es wird deutlich, dass der negative thermische Beitrag durch Überschreiten der Gleichgewichtstemperatur bei einer Temperatur $T > T_0$ durch einen mechanischen Energiebetrag kompensiert werden kann, wobei σ die durchschnittlich wirkende mechanische Spannung im Einkristall und ε die intrinsische Transformationsdehnung der sich bildenden Martensitvariante

darstellt. Bei Rücknahme der mechanischen Spannung gilt wiederum das Phasengleichgewicht gemäß Gleichung (2.2) und eine Rückumwandlung in die austenitische Hochtemperaturphase findet statt. Dieser Effekt wird im Rahmen der sogenannten Pseudoelastizität genutzt.

Aus Gleichung (2.3) wird außerdem deutlich, dass bei zunehmender Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur höhere mechanische Spannungen notwendig werden. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Spannung ist dabei linear, die Steigung B lässt sich unter Verwendung der Clausius-Clapeyron Beziehung beschreiben als:

$$B = \frac{d\sigma}{dT} \approx \frac{\Delta H}{T_0 \cdot \epsilon} \quad (2.4)$$

Sowohl die Umwandlungsenthalpie ΔH , die Gleichgewichtstemperatur T_0 als auch die intrinsische Dehnung ϵ sind Konstanten und ergeben daher ein materialspezifisches Verhältnis zwischen der Änderung der Temperatur und der notwendigen Änderung der mechanischen Spannung. Für die hier verwendeten äquiatomaren NiTi-Legierungen wird ein Wert von 7,9 MPa/K angegeben [Liu99]. Der lineare Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung und Dehnung kann bis einer Temperatur fortgesetzt werden, bei der die zur martensitischen Umwandlung notwendige Spannung größer wird als die Streckgrenze der Hochtemperaturphase und somit unerwünschte irreversible plastische Verformung einsetzt.

Die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung kann phänomenologisch ausgehend von der Einheitszelle der B2-Struktur in Abbildung 2.1 als Transformationsvorgang entsprechend der Abbildung 2.2 verstanden werden [Gal99]. Entlang einer im Transformationsprozess zwischen austenitischer und martensitischer Gitterstruktur invarianten Habitusebene mit dem Normalvektor n und der Transformationsrichtung m findet eine Scherung in die Richtung m_x und eine Ausdehnung in die Richtung m_y statt. Die Ausdehnung m_y wird bei der Berechnung der Transformationsdehnungen allerdings vernachlässigt um von gleichbleibenden Volumina während der Phasenumwandlung auszugehen. Buchheit und Wert [Buc94] konnten durch einen Modellierungsansatz aufzeigen, dass diese Annahme keinen Einfluss auf die Beschreibung des Umwandlungsverhaltens einkristalliner NiTi-Legierungen hat. Ausgehend von der B2 Gitterstruktur äquiatomarer NiTi-

Legierungen sind 24 Kombinationen aus n und m_x möglich, die im Folgenden als Martensitvarianten bezeichnet werden. Eine detaillierte Ausführung zu der Berechnung der kristallografischen Daten für n und m_x findet sich z.B. in [Mat87].

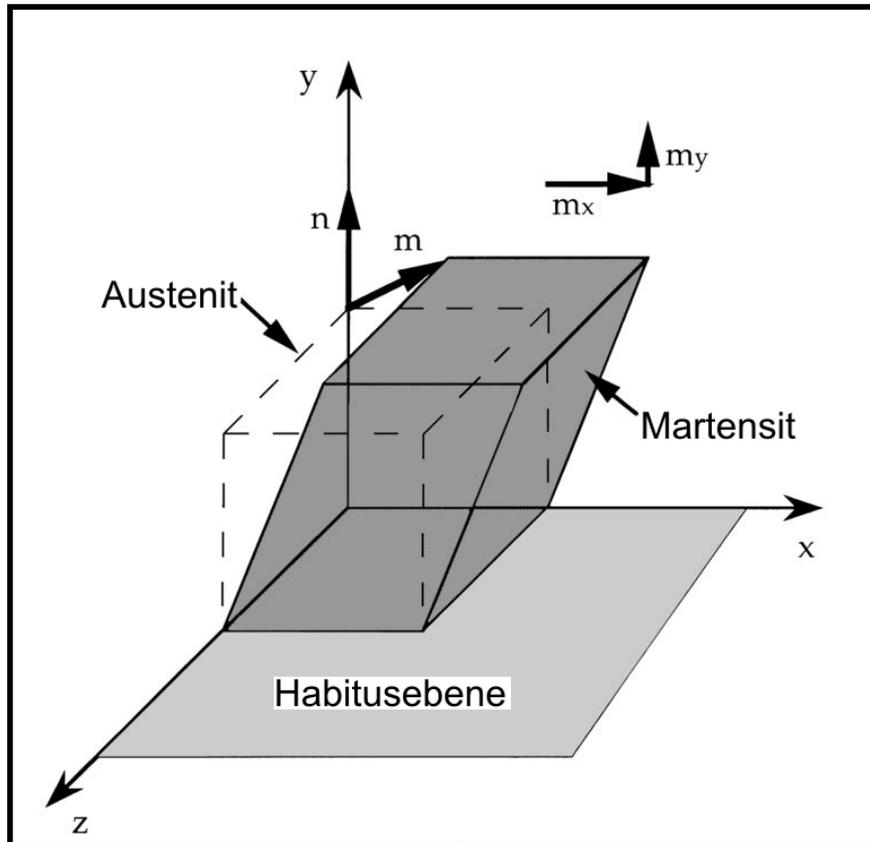


Abbildung 2.2: Phänomenologische Darstellung der Transformation der austenitischen Hochtemperaturphase in die martensitische Tieftemperaturphase nach [Gal99].

Die Aktivierung der Martensitvarianten ist abhängig von der Beziehung der kristallografischen Orientierungen der Habitusebene, der Scherrichtung und der Belastungsrichtung. Da bei einer Belastung entlang einer kristallografischen Richtung nicht alle 24 Martensitvarianten aktiviert werden, kann, analog zum Schmid-Faktor bei der Aktivierung von Gleitebenen, für die möglichen kristallografischen Beziehungen zwischen Martensitvariante und Belastungsrichtung ein kritischer Schubspannungsfaktor (engl. Resolved Shear Stress Factor, RSSF) als Auswahlkriterium berechnet werden [Seh00]:

$$RSSF = \pm \frac{(m_{xi} * e) * (n_i * e)}{|m_{xi}|} \quad (2.5)$$

Dabei ist i ein ganzzahliger Wert $\{1, 2, \dots, 24\}$ für die 24 kristallografisch möglichen Martensitvarianten. Hohe Schubspannungsfaktoren implizieren eine geringe kritische mechanische Spannung zur Bildung einer Martensitvariante, weshalb die Aktivierung der entsprechenden Variante bei gegebener Belastungsrichtung wahrscheinlich ist. Entsprechend der Berechnung des Schubspannungskriteriums können die aus der kristallografischen Scherung resultierenden Umwandlungsdehnungen für die Martensitvarianten mit dem jeweils höchsten Schubspannungsfaktor berechnet werden [Seh00].

$$\varepsilon = \frac{1}{2} [m \otimes n + n \otimes m + (m * m)n \otimes n] \quad (2.6)$$

Eine ausführliche Darlegung der Berechnung der Schubspannungsfaktoren und der Umwandlungsdehnungen findet sich in [Seh00].

Entsprechend der Gleichungen (2.5) und (2.6) können die kristallografischen Daten der aktivierten Martensitvarianten und die zugehörigen Umwandlungsdehnungen in Abhängigkeit der kristallografischen Belastungsrichtung berechnet werden. Abbildung 2.3 zeigt eine Kontur-Darstellung der berechneten Umwandlungsdehnungen für Belastungen entlang aller kristallografischen Richtungen der B2-Struktur anhand einer inversen Polfigur.

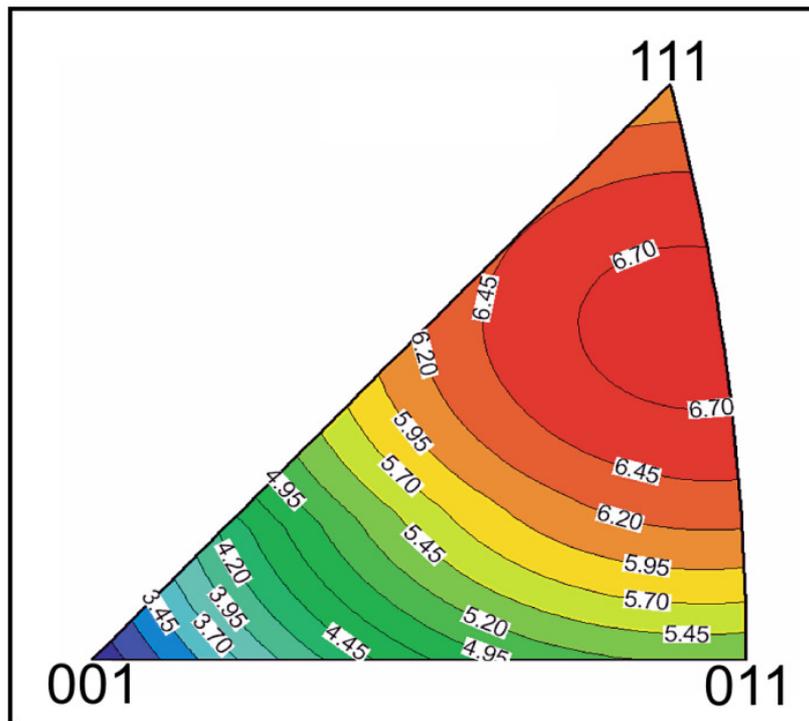


Abbildung 2.3: Berechnete Umwandlungsdehnungen in Abhängigkeit der Zugbelastungsrichtung entlang der kristallografischen Richtungen der austenitischen B2-Gitterstruktur nach [Seh03]. Die Zahlenwerte entlang der Konturen geben die Umwandlungsdehnungen in Prozent an.

Abbildung 2.3 verdeutlicht die starke Richtungsabhängigkeit der Umwandlungsdehnungen unter Zugspannungen. Umwandlungsdehnungen unter Druckspannungen zeigen ein ähnlich anisotropes Verhalten [Seh03], wurden in der vorliegenden Arbeit aber nicht betrachtet. Belastungen entlang der $\langle 111 \rangle$ Raumdiagonalen der kubischen B2-Strukturen resultieren in Umwandlungsdehnungen von bis zu 6,2 %, während Belastungen entlang der $\langle 001 \rangle$ Richtungen zu deutlich geringeren Umwandlungsdehnungen von 3 % führen. Die ausgeprägte Anisotropie der Umwandlungseigenschaften von NiTi-Formgedächtnislegierungen bedingt hohe Dehnungslokalisationen und ist damit ein wichtiger Faktor für Dehnungsheterogenitäten auf Oberflächen vielkristalliner Substrate.

Die in Abbildung 2.3 dargestellten Umwandlungsdehnungen berücksichtigen eine intern verzwilligte Struktur der aktivierten Martensitvarianten. Die Bildung unverzwilligter Varianten würde zu höherer elastischer Verzerrung zwischen austenitischer Matrix und martensitischer Phase führen und somit, gemäß Gleichung (2.2), die weitere Phasenumwandlung behindern. Neben der Verzwilligung können

Gitterverzerrungen auch durch die Bildung von Versetzungen oder Aktivierung weiterer Varianten zu günstig angeordneten Gruppen akkommodiert werden. Hauptakkommodationsmechanismen sind Zwillingsbildung und Aktivierung weiterer Martensitvarianten, weil dabei die Nahordnung der Atome unverändert und somit die Reversibilität des Phasenübergangs gewährleistet bleibt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit müssen die durch den Schervorgang entstehenden Oberflächentopografien besondere Beachtung finden. In Abbildung 2.4 (a) ist eine mittels AFM ermittelte Oberflächentopografie in einem Fe-30Ni-0.3C Stahl im Bereich martensitischer Phasenumwandlungen dargestellt [For04]. Obwohl die Phasenumwandlung in Eisen-Nickel Stahl nicht thermoelastisch ist und die Kristallstrukturen nicht denen in NiTi-SMA entsprechen, ist der Topografieeffekt durch die Umwandlung von Austenit zu Martensit ähnlich. In Abbildung 2.4 (b) ist die Topografie über die in Abbildung 2.4 (a) gezeigte Martensitstruktur nach [For04] schematisch dargestellt. In der austenitischen Matrix (B2) bildet sich eine intern verzwilligte Martensitstruktur ($B19'_1$ und $B19'_2$). Entsprechend der in Abbildung 2.2 gezeigten Scherbewegung bildet sich ein Winkel θ zwischen den Normalen der Habitusebenen und der Oberfläche der martensitischen Phase. Im Rahmen von in-situ TEM-Versuchen haben Tirry, und Schryvers [Tir08] zeigen können, dass der Winkel θ in NiTi-FGL je nach Martensitvariante zwischen 4.2° - 6.5° liegt. Abhängig von der Breite der Martensitvarianten ergeben sich damit Topografien im Bereich weniger Nano- bis in den Mikrometerbereich, die durch Rückumwandlung in die austenitische Phase vollständig reversibel sind. Hinsichtlich der Defektbildung in applizierten Polyelektrolytfilmen stellt die phasenumwandlungsinduzierte Topografiebildung neben der durch die Anisotropie bedingten lateralen Dehnungslokalisation eine wichtige Eigenschaft viel- wie einkristalliner NiTi-Substrate dar.

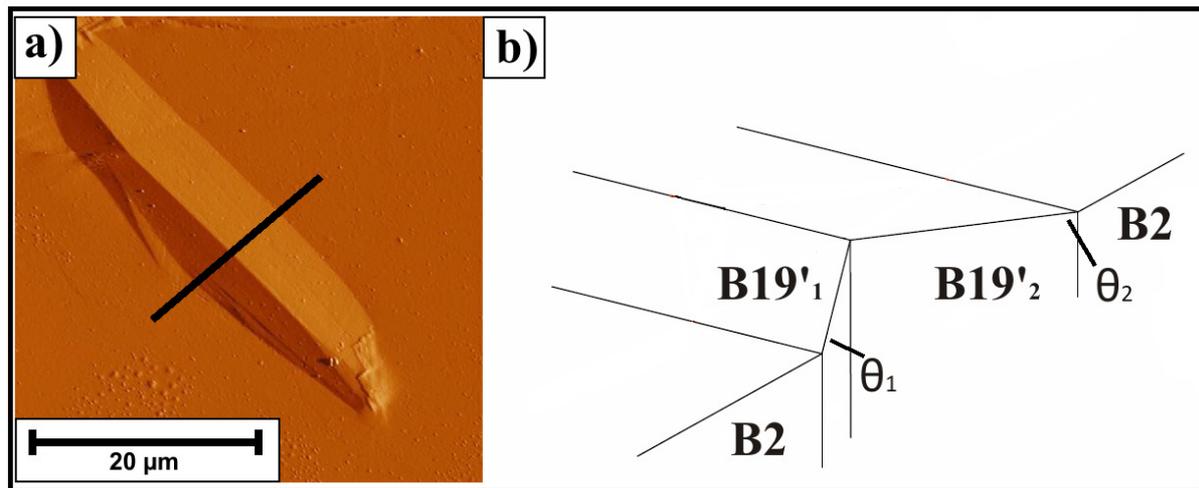


Abbildung 2.4: Rasterkraftmikroskopische (a) und schematische (b) Abbildung der Topografie entlang einer intern verzwilligten Martensitstruktur in Fe-30Ni-0.3C Stahl nach [For04].

2.2 Formgedächtniseffekte und Anwendungen

Die makroskopisch nutzbaren Spannung-Dehnung Effekte der NiTi-FGL können anhand der Versuchstemperatur eingeteilt werden. Bei dem sogenannten „Einwegeffekt“ wird ausgehend von der Hochtemperaturphase bei $T > A_f$ durch Abkühlen unter $T < M_f$ ohne externe mechanische Spannung eine vollständige martensitische Phasenumwandlung erreicht. Dabei wird die elastische Verzerrungsenergie durch selbstakkommodierende Varianten und Zwillingsbildung minimiert, was zu einer minimalen makroskopischen Formänderung führt. Erst durch Anlegen einer externen mechanischen Spannung wird eine makroskopische Formänderung erreicht.

Abbildung 2.5 zeigt das charakteristische Spannung-Dehnung-Temperatur Verhalten des Einwegeffektes. Nach Überschreiten einer kritischen Spannung findet in dem selbstakkommodierten martensitischen Gefüge ein Wachstum günstig orientierter Zwillinge bzw. Varianten durch Verschiebung hochbeweglicher Phasen- bzw. Zwillingsgrenzen statt. Diese Verschiebung wird durch hohe Dehnungen bei geringer Spannungserhöhung in Form des in Abbildung 2.5 dargestellten Plateauverlaufes¹ deutlich.

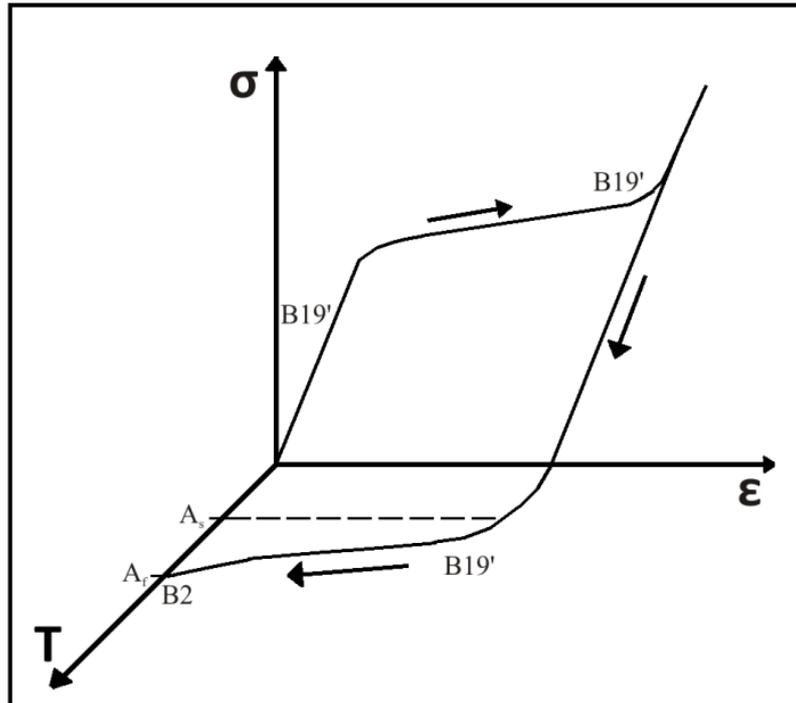


Abbildung 2.5: Schematik des makroskopischen Spannung-Dehnung-Temperatur Verlaufes für den Einwegeffekt von FGL.

Durch die beschriebene Verschiebung können in NiTi-Legierungen makroskopische Dehnungen von 5 % - 8 % erreicht werden. Diese makroskopische Formänderung kann im Einwegeffekt alternativ durch spannungsinduzierte Phasenumwandlung bei $M_s < T < A_s$ erreicht werden, wobei direkt gerichtete Martensitvarianten entstehen. Nach vollständiger Entzwillingung am Ende des Spannungsplateaus findet elastische Verformung bzw. bei Überschreiten der Streckgrenze plastische Verformung des Martensits statt. Wird der entzwilligte Martensit entlastet, bleibt die martensitische Gitterstruktur und damit die makroskopische Veränderung bei $T < A_s$ stabil. Durch Wärmezufuhr oberhalb A_s beginnt die Rückumwandlung in die austenitische Phase, die bei Erreichen von A_f vollständig abgeschlossen ist. Damit verbunden ist eine vollständige Reversibilität der eingebrachten makroskopischen Formänderung. Der Einwegeffekt findet insbesondere Anwendung bei gewünschten temperaturinduzierten Formänderungen, z.B. bei der Regelung von Ventilen.

¹ In realen FGL beinhalten die Plateaus weitere Verfestigung aufgrund von Interaktionen zwischen verschiedenen Martensitvarianten bzw. Korngrenzen. Im Folgenden wird dennoch durchgängig der Terminus Plateau zur Beschreibung des Umwandlungsverhaltens verwendet.

Diese kann entweder durch die Umgebungstemperatur selbst, oder auf Grund des hohen elektrischen Widerstandes von NiTi-FGL durch konduktive Erwärmung erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden NiTi-Legierungen bei Temperaturen oberhalb A_f , also im thermisch stabilen Bereich der austenitischen Hochtemperaturphase mechanisch belastet.

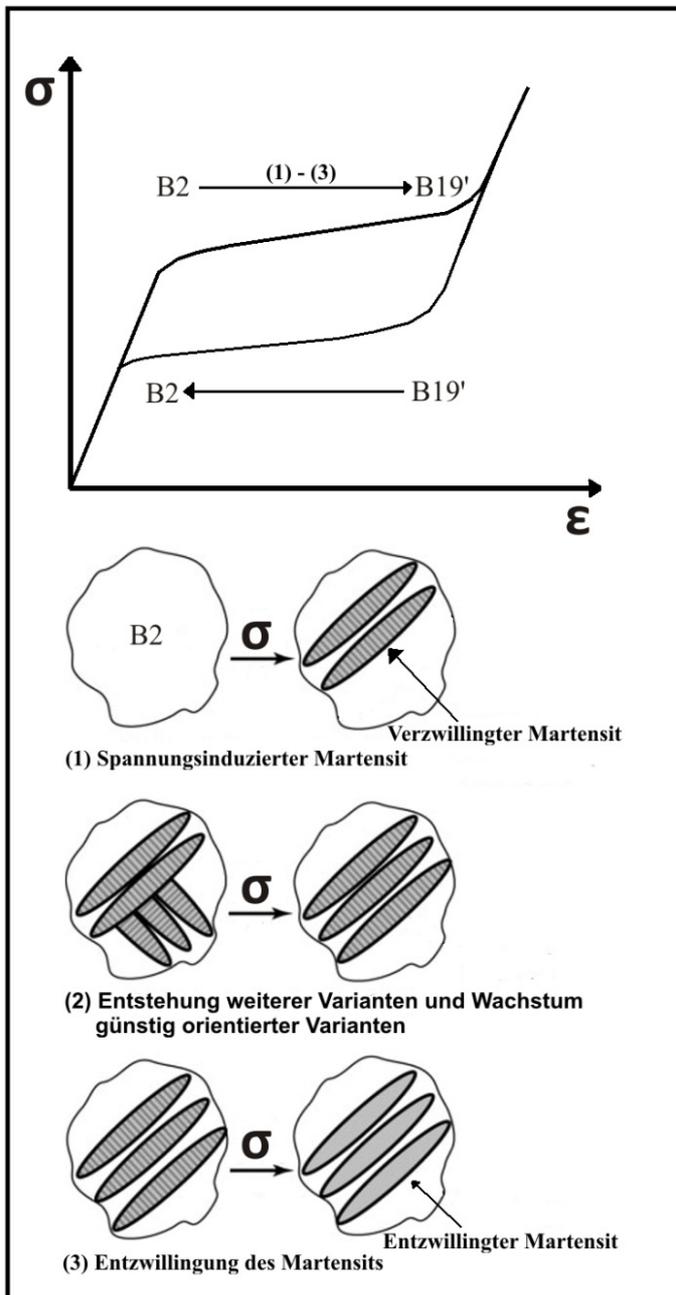


Abbildung 2.6: Schematik des makroskopischen Spannung-Dehnung Verhaltens bei Pseudoelastizität in FGL. Die schematischen Gefügedarstellungen geben die kristallografischen Vorgänge während der Deformation entlang des Spannungsplateaus nach [Gal05] an.

Bei Erreichen einer kritischen Spannung findet gemäß Abbildung 2.2 zunächst eine kollektive Gitterscherung von der austenitischen (B2) in die martensitische (B19') Phase statt. Dabei entstehen zuerst solche intern verzwilligten Varianten, die gemäß der Gleichung (2.5) den höchsten Schubspannungsfaktor relativ zur Belastungsrichtung aufweisen (Abbildung 2.6, (1)). Bei weiterer Spannungserhöhung werden weitere, weniger günstig orientierte Varianten aktiviert (2), die bei zusätzlicher mechanischer Spannung dem Wachstum der günstiger orientierten Varianten weichen. Schließlich entzwilligen die Martensitvarianten bei höherer mechanischer Spannung (3). Das Wachstum günstig orientierter Varianten bzw. die Entzwilligung findet analog zum Einwegeffekt über hochbewegliche Phasen- und Zwillingsgrenzen statt und erfordert daher nur ein geringes Maß an Spannungserhöhung, was im Spannungsplateau in Abbildung 2.6 sichtbar wird. Bei Entlastung des entzwilligten Martensits setzt bei Erreichen einer unteren kritischen Spannung die Rückumwandlung in die austenitische Phase ein. Gemäß Gleichung (2.2) unterstützt die gespeicherte elastische Verzerrungsenergie dabei die Rückumwandlung bei Temperaturen $T > A_f$. Das Hystereseverhalten pseudoelastischer NiTi-Legierungen in Form der Abweichung zwischen den kritischen Hin- und Rückumwandlungsspannungen kann durch die Dissipation elastischer Verzerrungsenergie bei der Verschiebung von Phasengrenzen erklärt werden.

Die pseudoelastischen Eigenschaften von NiTi-Legierungen sind stark von der Orientierungsbeziehung zwischen B2-Struktur und Belastungsrichtung abhängig. Entsprechend der in den Gleichungen (2.5) und (2.6) formulierten und Abbildung 2.3 dargestellten Abhängigkeiten weichen die kritischen Spannungen zur Aktivierung erster Martensitvarianten als auch die resultierenden pseudoelastischen Dehnungen bei Änderung der kristallografischen Beziehung deutlich voneinander ab. Novak und Sittner [Nov04] haben die Anisotropie des pseudoelastischen Verhaltens in einem mikromechanischen Modell für verschiedene Orientierungsbeziehungen dargestellt (Abbildung 2.7).

Die Zugbelastung entlang $\langle 111 \rangle$ orientierter B2-Strukturen führt zu Martensitbildung bei relativ geringen kritischen Spannungen von etwa 300 MPa und reversiblen makroskopischen Dehnungen von etwa 9 %. Gleichzeitig bedingt die günstige kristallografische Orientierung eine geringe Interaktion aktivierter Martensitvarianten und damit ein stark ausgeprägtes Spannungsplateau. Relativ zur Belastungsrichtung

$\langle 001 \rangle$ - orientierte B2-Strukturen erfordern dahingegen ein deutlich höheres Spannungsniveau von etwa 600 MPa zur Aktivierung erster Martensitvarianten und erreichen geringere pseudoelastische Dehnungen im Bereich von 6 % bei ausgeprägtem Verfestigungsverhalten durch Interaktion aktivierter Martensitvarianten [Nov04].

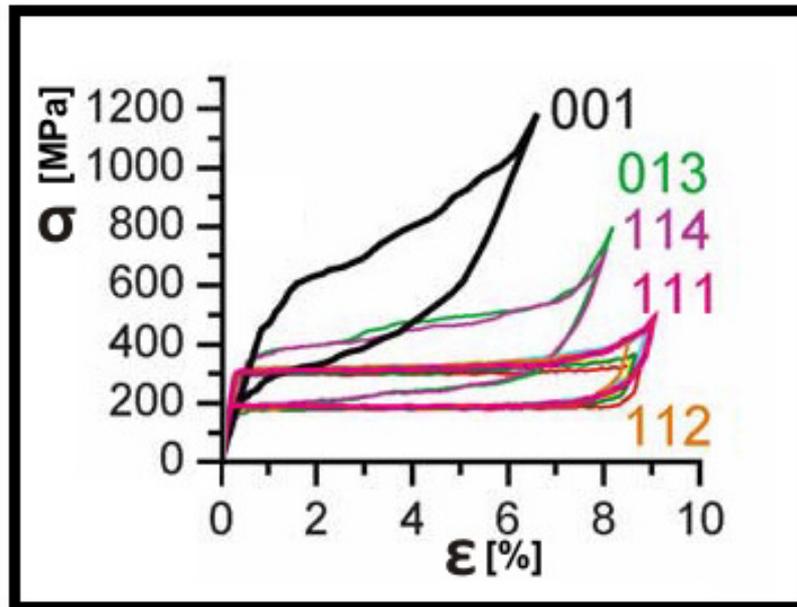


Abbildung 2.7: Anisotropie des pseudoelastischen Verhaltens von NiTi unter Zugbelastung auf Grundlage einer mikromechanischen Modellierung von Novak und Sittner [Nov04].

Neben den kristallografischen Orientierungsbeziehungen haben auch mikrostrukturelle Eigenschaften Einfluss auf das pseudoelastische Verhalten der NiTi-FGL. Aus dem durch Abschrecken aus dem Homogenitätsgebiet (vgl. Abbildung 2.1) erzeugten übersättigten Mischkristall können durch Wärmebehandlung oberhalb von ca. 570 K Ni_4Ti_3 Ausscheidungen eingestellt werden. Dabei haben zwei Effekte Einfluss auf das pseudoelastische Verhalten der NiTi-Legierung. Durch Variation der Auslagerungstemperatur zwischen 623 K und 823 K kann die Größe der Ausscheidungen gezielt eingestellt werden [Gal01]. Bei einer Auslagerungstemperatur von 623 K entstehen ca. 10 nm große, kohärente Ausscheidungen, die durch Behinderung von Versetzungsbewegung die Bildung von remanentem Martensit während zyklischer Belastungen verringern und damit insbesondere die Reversibilität der pseudoelastischen Verformungen verbessern [Gal02]. Höhere Auslagerungstemperaturen resultieren in ca. 500 nm großen,

inkohärenten Ni_4Ti_3 Ausscheidungen. Während der bei kleinen, kohärenten Ausscheidungen beobachtete Stabilisierungseffekt bei größeren Ausscheidungen geringer ist, unterstützen die Kohärenzspannungen zwischen Ausscheidung und Matrix die spannungsinduzierte Phasenumwandlung und senken damit die kritischen externen Spannungen [Gal99b]. Darüber hinaus führt die Bildung Ni-reicher Ausscheidungen zu einer Reduzierung der Ni-Konzentration in der B2-Matrix, die mit einem Anstieg der Umwandlungstemperaturen einhergeht [Fre10, Ots99]. Gemäß Gleichung (2.3) wird damit bei konstanter Testtemperatur die notwendige externe mechanische Spannung reduziert.

Die in Abbildung 2.3 dargestellte Dehnungsanisotropie führt bei vielkristallinen NiTi-Legierungen zu einem ausgeprägt heterogenen Dehnungsverhalten. Ausgehend von der spannungsinduzierten Phasenumwandlung und der damit verbundenen Dehnungslokalisation in günstig zur Belastungsrichtung orientierten Körnern entstehen Dehnungsinkompatibilitäten an Grenzen zu ungünstig orientierten Körnern, die durch Spannungstransfer die Phasenumwandlung im benachbarten Korn begünstigen [Bri04]. Damit führt die Phasenumwandlung in einem Korn zu einer Dehnungslokalisierung auf makroskopischer Ebene, die sich in Form von Dehnungsbändern ausbreitet [Dal07, Sit05]. Eine ähnliche Form der makroskopischen Dehnungslokalisierung wurde in der vorliegenden Arbeit auch auf einkristallinen Substraten detektiert (vgl. Kapitel 4.1.3). In beiden Mikrostrukturen resultieren Dehnungsbänder, deren Form von der jeweiligen Probengeometrie abhängt und in denen die lokalen Umwandlungsdehnungen um ein Vielfaches von den Dehnungen weniger stark verformter Probenbereiche abweichen können [Dal07].

Die praktischen Anwendungen von NiTi-FGL nutzen die beschriebenen makroskopischen Spannung-Dehnung-Temperatureffekte. Temperaturinduzierte Phasenumwandlungen werden für die Steuerung von Aktoren, z.B. Greifvorrichtungen, Ventilen [Kim08, Hua02], aber auch für sensorische Anwendungen [Cha08] genutzt. Pseudoelastische NiTi FGL finden insbesondere dort Verwendung, wo flexible, knicksichere und kraftdämpfende Strukturen erforderlich sind. Neben Anwendungen z.B. im Bereich der Vibrationsdämpfung bei Brückenbauwerken oder in Sportgeräten [Van03] hat sich NiTi auch auf Grund seiner biokompatiblen Eigenschaften insbesondere in der Medizintechnik am Markt etabliert. Körperimplantate aus NiTi, wie Zugdrähte für Zahnspangen, weisen im

Gegensatz zu den bisher häufig verwendeten Implantaten aus rostfreiem Stahl einige mechanische Eigenschaften auf, die denen von körpereigenen Materialien wie Knochen oder Haaren ähnlicher sind [Due96]. Die gezielte Anwendung dieser Eigenschaften soll am Beispiel der Funktionsweise eines sogenannten Stents verdeutlicht werden. Diese Langzeitimplantate werden operativ in verengte Blutgefäße eingebracht, um durch deren Aufweitung eine permanente Verbesserung des Blutflusses zu gewährleisten. Abbildung 2.8 (a) zeigt das Modell eines laser-geschnittenen Stents [Mor04].

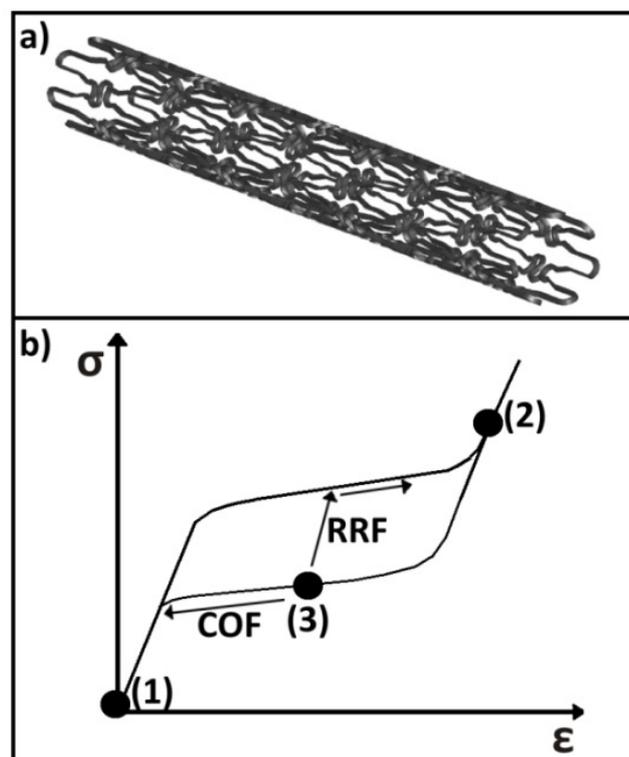


Abbildung 2.8: Modell eines Stents nach Morgan (a) und Arbeitsdiagramm eines Stents aus pseudoelastischem NiTi (b) nach [Mor04].

Abbildung 2.8 (b) verdeutlicht dessen Funktionsweise unter Verwendung des pseudoelastischen Effekts. Der im Ausgangspunkt (1) austenitische Stent wird in einen Implantationskatheter eingebracht, in welchem er maximal bis in den elastischen Bereich des Martensits verformt wird (2). Durch Ausstoßen aus dem Katheter wird der Stent bis zum Arbeitspunkt im unteren Spannungsplateau entlastet (3). Bedingt durch das Spannungsplateau verbleibt über einen großen Deformationsbereich eine geringe aber nahezu konstante Kraft (engl. Chronic Outward Force, COF), die eine permanente Aufweitung des Blutgefäßes garantiert. Im Fall einer zusätzlichen Belastung von Außen wird, bedingt durch die

pseudoelastische Hysterese, ein Widerstand erzeugt (engl. Radial Resistance Force, RRF). Im Gegensatz zu nicht pseudoelastischen Materialien führt eine solche Belastung von Außen aber nur zu geringen Kräften und reversiblen Deformationen, so dass die Gefahr einer Verletzung der Gefäßwände minimiert wird.

Bedingt durch die Kombination aus pseudoelastischen Eigenschaften, ihrer hohen Reversibilität und Einstellbarkeit sowie ihrer relativ guten Biokompatibilität sind NiTi-FGL im Gegensatz zu körperunverträglichen FGL wie CuAl heute etabliert in der Medizintechnik [Mor04]. Eine ausführliche Übersicht der medizinischen Anwendungen von NiTi in der Medizintechnik findet sich in [Due96]. Die Körperverträglichkeit der NiTi-FGL wird aufgrund des hohen Ni-Gehaltes und der beobachteten Lochkorrosion in der Fachliteratur jedoch kontrovers diskutiert. Ein Überblick über die korrosiven Eigenschaften und die Problematik des Ni-Ausstoßes im menschlichen Körper wird daher in Kapitel 2.3 gegeben.

2.3 Korrosive Eigenschaften und Biokompatibilität von NiTi-Legierungen

Die Biokompatibilität von Werkstoffen ist ein maßgebliches Kriterium für ihre Eignung als Implantatwerkstoff. William et al. [Wil08] definieren die Biokompatibilität eines Werkstoffes als seine Fähigkeit, eine therapeutisch medizinische Funktion dauerhaft zu gewährleisten ohne unerwünschte Komplikationen im umliegenden Gewebe bzw. der Zellstruktur hervorzurufen. Während die Biokompatibilität des etablierten Implantatwerkstoffes Titan unstrittig ist, kann die hohe Nickel-Konzentration in NiTi-FGL die Eignung als Biomaterial negativ beeinflussen [Sha08]. Die schädliche Wirkung von Nickel im menschlichen Körper ist seit Jahrzehnten durch klinische Studien bestätigt [Sun77]. Nickel kann im menschlichen Körper zu allergischen Reaktionen, dem Abbau von Muskelgewebe, der Beeinträchtigung des Zellwachstums [Mor04, Sto04, Kas03] und bei langanhaltender Aufnahme größerer Mengen gelöster Nickelverbindungen wie Nickeloxid mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Krebserkrankungen führen [Oll97, Oll02]. Allerdings nimmt der menschliche Körper über Nahrung, Umwelt und Gebrauchsgegenstände ständig geringe Mengen Nickel auf [Fly84].

Grundsätzlich bildet NiTi eine festhaftende dichte Passivoxidschicht aus TiO_2 auf der Oberfläche aus, die durch Isolierung des Grundmaterials von den

Umgebungsmedien einen guten Korrosionsschutz sicherstellt [She04]. Verschiedene Studien haben die Nickel-Freisetzung aus Implantaten vor dem Hintergrund der Beschaffenheit der Passivoxidschicht untersucht [Ass03, Bis93, Car03, Cis02, Ven00]. Dabei wurde deutlich, dass die Nickel-Freisetzung aufgrund des Passivoxides auch in korrosiven Medien gering bleibt. Die Korrosionsanfälligkeit und Freisetzungsrates sind allerdings stark von der Beschaffenheit der Passivschicht und damit von der Oberflächenbehandlung abhängig. Unbehandelte bzw. geschliffene Oberflächen weisen relativ dicke ($\approx 200 \text{ \AA}$) [Cis02] und Nickel-reiche ($\approx 63 \text{ at.-%}$) [OBr02] Passivschichten mit relativ geringen Durchbruchpotentialen auf, auf denen bei anhaltendem Kontakt mit korrosiven Medien Lochkorrosion entstehen kann [Rie02]. Abbildung 2.9 zeigt eine von Lochkorrosion befallene Oberfläche eines nach 21 Monaten explantierten NiTi-Implantates, dessen Oberflächen vor der Implantation keiner speziellen Oberflächenbehandlung unterzogen wurde [Hei01]. Es sind mehrere Mikrometer große Krater verbunden mit massivem Materialabtrag zu erkennen. Längere Implantationszeiten führten in dieser Studie sogar zu vollständigem Versagen der NiTi-Struktur, was bei Mitnahme ganzer Strukturteile durch den Blutstrom zu lebensgefährlichen Verletzungen führen kann.

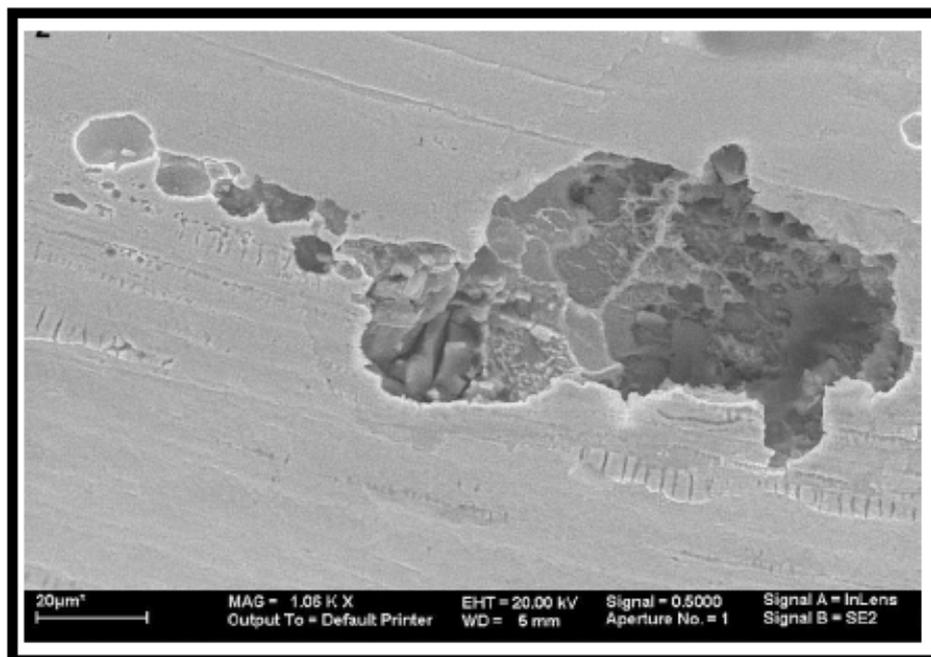


Abbildung 2.9: SE-Aufnahme einer unbehandelten Oberfläche eines NiTi-Implantates mit deutlich erkennbarer Lochkorrosion. Das Implantat wurde nach 21 Monaten explantiert [Hei01].

Eine deutliche Verbesserung der korrosiven Eigenschaften und damit der Ni-Freisetzung kann durch Elektropolieren der NiTi-Oberflächen erreicht werden [Cis02, Poh08, Tri98]. Durch das Elektropolieren werden deutlich dünnere ($\approx 130 \text{ \AA}$) [Cis02] und Nickel-verarmte ($\approx 22 \text{ at.-%}$) [OBr02] Passivoxide gebildet, die mit einer deutlichen Erhöhung des Durchbruchpotentials einhergehen. Allerdings verdeutlichen aktuelle Studien, dass selbst elektropolierte Oberflächen aufgrund oberflächennaher Nickel-Depots keinen lang anhaltenden und prozesssicher reproduzierbaren Korrosionsschutz gewährleisten [Sha08, Sha09] und daher Lochkorrosion und Nickel-Freisetzung nicht sicher ausgeschlossen werden können [Ron96]. Für biomedizinische Anwendungen von NiTi-Legierungen wird für die Sicherstellung eines lang anhaltenden Korrosionsschutzes daher nach geeigneten Beschichtungskonzepten gesucht.

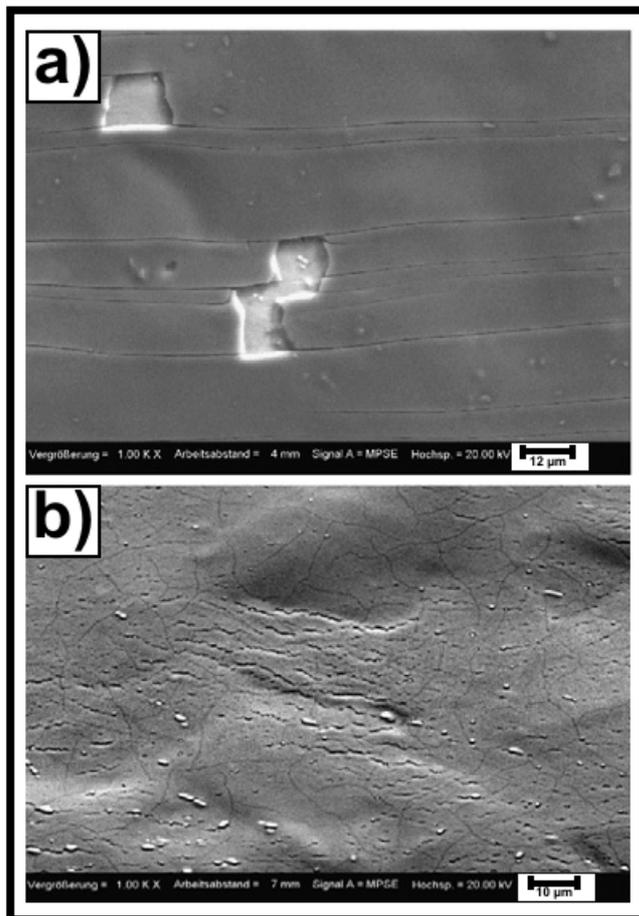


Abbildung 2.10: SE-Aufnahmen von DLC- (a) und Titan beschichteten NiTi-Oberflächen nach Dehnung unter Zugbelastung auf 5.6 % bzw. 8 % [Heß08].

In den vergangenen Jahren wurden dabei insbesondere keramische und metallische Beschichtungen untersucht. Durch Applikation von TiN [Che03, Man06, Sta01],

Hydroxyapatit [Fil97], ZrO_2 , DLC (engl.: Diamond Like Carbon) [Sui06, Sui09], Al_2O_3 oder Titan [Sun10] auf NiTi-Oberflächen konnte der Widerstand gegen Korrosion in verschiedenen korrosiven Medien deutlich verbessert werden. Während die Nickel-Freisetzung und die korrosiven Eigenschaften in den genannten Studien umfangreich beleuchtet wurden, fehlen Aussagen über die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Beschichtungswerkstoffe gänzlich. Bei der Verwendung von NiTi-FGL für Implantatwerkstoffe muss bei der Auslegung der Beschichtung allerdings davon ausgegangen werden, dass pseudoelastische Dehnungen auftreten [Heß08]. Bedingt durch den pulsartigen Blutdruck [Fro08] können dabei während der Bauteillebensdauer mehrere Millionen Belastungszyklen [Egg04] auftreten. In Studien, welche die mechanischen Anforderungen an die Beschichtungen berücksichtigten, wurde deutlich, dass sowohl DLC-Beschichtungen [Heß08, Tak09], Plasma-Polymerisierte Hexamethyldisilazane [Yan00] als auch Titan-Beschichtungen [Heß08] bei geringen monotonen Zugbeanspruchungen versagten. Abbildung 2.10 zeigt SE-Aufnahmen DLC (a) bzw. Titan (b) beschichteter Oberflächen nach monotoner Zugbeanspruchung [Heß08]. Die erkennbaren Defekte entstanden bereits bei lokalen Dehnungen von 1 % - 3 %, meist im Bereich von prozessbedingten Unreinheiten im Schichtmaterial. Potentiodynamische Polarisation in physiologischer Lösung an den belasteten Substraten führte im Bereich der Schichtdefekte zur Initiierung von Lochkorrosion, was die Notwendigkeit absoluter Schichtintegrität auch bei zyklischen pseudoelastischen Dehnungen verdeutlicht. Neben der mangelhaften Verformbarkeit der bisher untersuchten Beschichtungen sind deren aufwändige Applikationsprozesse für komplexe Bauteilgeometrien wie Stents (Abbildung 2.8) ungeeignet. Ein hinsichtlich der formulierten Anforderungen vielversprechendes Beschichtungskonzept stellt die 1992 von Decher [Dec92] vorgestellte LBL (engl. Layer by Layer) Applikation von Polyelektrolyten aus wässriger Lösung dar. Das in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich seiner mechanischen Eignung untersuchte Beschichtungskonzept wird in Kapitel 2.4 ausführlich vorgestellt.

2.4 Herstellung und Eigenschaften von Polyelektrolytfilmen

Als Polyelektrolyte werden Polymere bezeichnet, die in Wasser durch Abgabe von Ionen dissoziieren. Abhängig von der Ladung des während der Dissoziation abgegebenen Ions (sogenannte Deprotonierung) liegen Polyelektrolyte anionisch als

Polysäuren und kationisch als Polybasen vor. Ein Differenzierungsmerkmal von Polyelektrolyten ist die durch die Dissoziation entstehende Ladungsdichte. Sogenannte starke Polyelektrolyte dissoziieren unabhängig vom pH-Wert der wässrigen Lösung vollständig und weisen damit maximale Ladungsdichten auf. Sogenannte schwache Polyelektrolyte dissoziieren hingegen abhängig vom pH-Wert der Lösung [Shi00]. Durch die ausgeprägte pH-Wert-Abhängigkeit kann die Ladungsdichte der Polyelektrolyte präzise variiert und damit auch die Eigenschaften der aus ihnen hergestellten Filme eingestellt werden. Polyelektrolyte kommen neben den synthetisch hergestellten Formen auch natürlich, etwa als Desoxyribonukleinsäure (DNS), Proteine, Phenole oder Pektine vor [Dec03]. In der vorliegenden Arbeit wurden die synthetische Polybase Polyallylaminhydrochlorid (PAH) und die Polysäure Polyacrylsäure (PAA) verwendet. Abbildung 2.11 zeigt schematisch Aufbau und Dissoziation von PAH (a) und PAA (b).

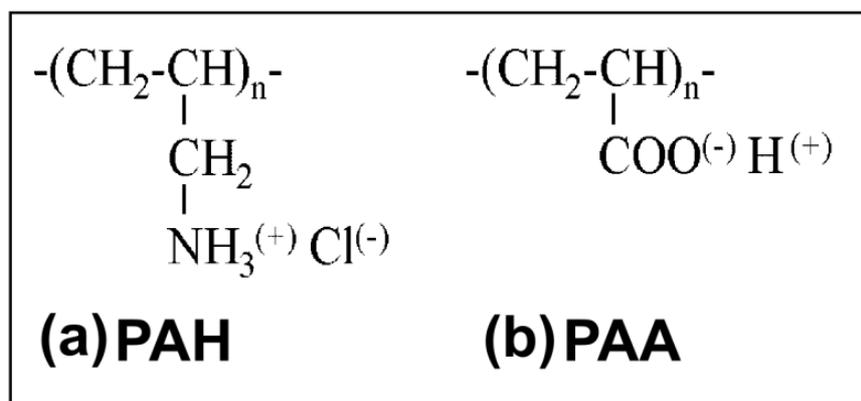


Abbildung 2.11: Aufbau und Dissoziation von Polyallylaminhydrochlorid (PAH) (a) und Polyacrylsäure (PAA) (b) nach [Yam03].

Während PAH durch Abgabe von Cl^- ionisiert, wird PAA durch Lösen eines H^+ Ions dissoziiert. Die resultierende Ladung der Polybasen bzw. Polysäuren kann zur Herstellung von Filmen genutzt werden, in denen die Ionisierung elektrostatisch kompensiert wird. Mittels des von Decher [Dec02] entwickelten LBL-Verfahren können auf komplexen Substratoberflächen durch abwechselndes Eintauchen in polybasische bzw. polysaure Lösung Schichten aufgetragen werden, die durch gegenseitige elektrostatische Kompensation adsorbieren. Zur Adsorption eines ersten sogenannten Monolayers (Polybase oder Polysäure) muss die Substratoberfläche durch Vorbehandlung geladen werden. Durch Eintauchen in die Polyelektrolytlösung wird dann elektrostatisch eine erste Schicht aufgetragen. Dabei

werden nicht alle Polyelektrolytketten der adsorbierten Schicht durch die Ladung der Substratoberfläche kompensiert, sondern es bleiben ausreichend nicht kompensierte Ladungen für die Adsorption einer Schicht aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytketten. Um diesen elektrostatischen Adsorptionsprozess zum Aufbau von Filmen häufig wiederholen zu können, werden Ketten mit unzureichender elektrostatischer Bindung zwischen den Adsorptionsschritten durch Spülen mit destilliertem Wasser entfernt. Eine Determinante für die Ladungsdichte und damit auch für die Morphologie der aus schwachen Polyelektrolyten adsorbierten Schichten ist der pH-Wert der verwendeten Lösungen. Die Arbeit von Shiratori und Rubner [Shi00] verdeutlicht, dass der Dissoziationsgrad von PAA mit steigendem pH-Wert zunimmt, während die Ionisierung von PAH weniger stark auf pH-Wert Variationen reagiert. Mit zunehmender Ladungsdichte der verwendeten Polyelektrolyte verändert sich die „geknäulte“ Form der Ketten bei geringen pH-Werten hin zu einer langgezogenen, gestrafften Form bei hohen pH-Werten. Damit kann die Dicke eines Bilayers (Polybase und Polysäure) durch Veränderung des pH-Wertes zwischen Werten von über 100 Å auf wenige Å reduziert werden [Shi00]. Die Ladungsdichte und Morphologie der Polyelektrolytketten hat damit auch einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der adsorbierten Schichten [Tho05]. In der vorliegenden Arbeit wird daher eine Notation verwendet, die neben den verwendeten Polyelektrolyten auch die Zahl der adsorbierten Bilayer und den pH-Wert der Lösungen angibt. Die Polyelektrolytschicht [PAH/PAA]₁₀ – pH7 z.B. besteht aus zehn PAH/PAA Bilayern, die aus Lösungen mit einem pH-Wert von jeweils sieben adsorbiert wurden.

Der schematische Aufbau eines [PAH/PAA]-Bilayers ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die Bindung zwischen der Polybase und der Polysäure wird über die elektrostatische Anziehung einer COO⁻ (Carboxygruppe) und einer NH₃⁺ Gruppe realisiert. Durch die Herstellung im LBL-Verfahren entstehen Filme, deren Monolagen miteinander verknüpft sind, ihr interner Aufbau aber als schichtweise geordnet beschrieben werden kann.

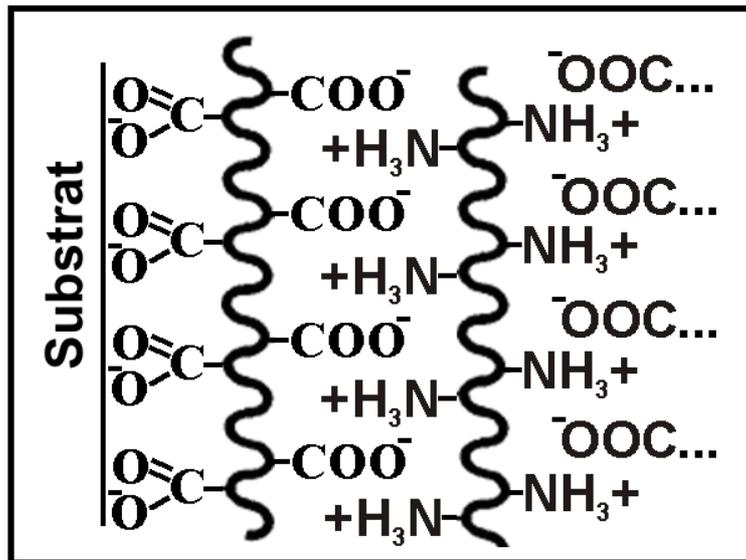


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines [PAH/PAA] Bilayers mit elektrostatischer Bindung nach [Lac11].

Hinsichtlich der Anwendbarkeit von [PAH/PAA] auf pseudoelastischen NiTi-FGL sind die mechanischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Aufgrund der komplizierten Herstellung von Proben aus reinem Polyelektrolytmaterial ist das verbreitetste Merkmal zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der durch Rasterkraftmikroskopie ermittelte Elastizitätsmodul von beschichteten Proben. Der Elastizitätsmodul kann bei [PAH/PAA] je nach Ladungsdichte zwischen 10^5 Pa (pH 2) und 10^8 Pa (pH 6,5) liegen [Tho05]. Neben einer Aussage über die Verformbarkeit der Beschichtung kann über den Elastizitätsmodul auch die Biokompatibilität der PEL-Filme beeinflusst werden, da die Konformität der mechanischen Eigenschaften von Implantatoberfläche und Zellgewebe ein determinierender Faktor dafür ist [Tho05]. Ein weiteres Kriterium für die Anwendbarkeit von Polyelektrolytfilmen als Beschichtungsmaterial auf NiTi-FGL ist deren Vermögen Ionen transport zu erschweren. Eine Studie von Dai et al. [Dai00] an [PAH/PAA] beschichteten Aluminium-Substraten in salzhaltiger Lösung hat gezeigt, dass bereits wenige Bilayer eine Reduzierung der Ionenfreisetzung bedingen. Der Transport von Ionen durch Polyelektrolytschichten erfolgt nach Farhat [Far01] vorwiegend über dissoziierte, freie Ketten, die als Vehikel für Ionen fungieren. Eine Reduzierung der Ionendurchlässigkeit kann demnach durch eine Erhöhung der Ladungsdichte erreicht werden. Allerdings kann ein Stofftransport durch Hohlräume zwischen den Ketten nicht ausgeschlossen werden [Ant03]. Darüber hinaus kann die Ladungsdichte durch Aufnahme von Wasser in die Polyelektrolytschichten abgesenkt

und damit die Ionendurchlässigkeit erhöht werden. Polyelektrolytschichten nehmen bis zu 40 % Wasser durch Diffusion zu hydrophilen Bereichen um die elektrostatischen Verbindungen auf [NoI08, Tan04]. Dabei können, insbesondere in salzhaltigen Lösungen, elektrostatische Verbindungen aufgetrennt und damit die Ionendurchlässigkeit erhöht werden [Dub01]. Obwohl einige Verbindungen getrennt werden, sind Polyelektrolytschichten aber auch bei hohen Salzkonzentrationen stabil und lösen sich auch nach Monaten nicht auf [Heu05].

Eine Möglichkeit, die Eigenschaften von Polyelektrolytschichten durch eine temperaturinduzierte Überführung der Bindungsart dauerhaft zu ändern und auch in salzhaltigen Lösungen zu stabilisieren haben Harris et al. aufgezeigt [Har99]. Dabei werden ausgehend von dem in Abbildung 2.12 dargestellten Schichtaufbau bei einer Temperatur oberhalb 215 °C elektrostatische in kovalente Bindungen umgewandelt (Abbildung 2.13).

Das Verhältnis von kovalenten und verbleibenden elektrostatischen Bindungen hängt maßgeblich von der Temperatur und dem pH-Wert der Polyelektrolytlösungen, also der initialen Ladungsdichte ab [Dai00]. Abhängig von der Wärmebehandlung und initialen elektrostatischen Ladungsdichte kann der Elastizitätsmodul der Filme um eine Größenordnung gesteigert werden, wodurch die Biokompatibilität beschichteter Oberflächen ebenfalls verbessert wird [Ric04, Tho05]. Gleichzeitig wird die Abriebfestigkeit der Beschichtung deutlich erhöht [Dai05]. Die Barriereigenschaften kovalenter Polyelektrolytfilme gegen Stofftransport durch Hohlräume werden durch die höhere Dichte der Schichten verbessert [Ric04b]. Zudem werden die Wasseraufnahme und das Auftrennen von Bindungen in salzhaltigen Lösungen durch die Änderung des Bindungstyps reduziert [Pav04], wodurch unerwünschter Ionen transport erschwert wird. Messungen an kovalenten Polyelektrolytschichten konnten daher auch Verbesserungen des Korrosionswiderstandes und Stabilität der Schichten über einen weiten pH-Wert Bereich aufzeigen [Har99].

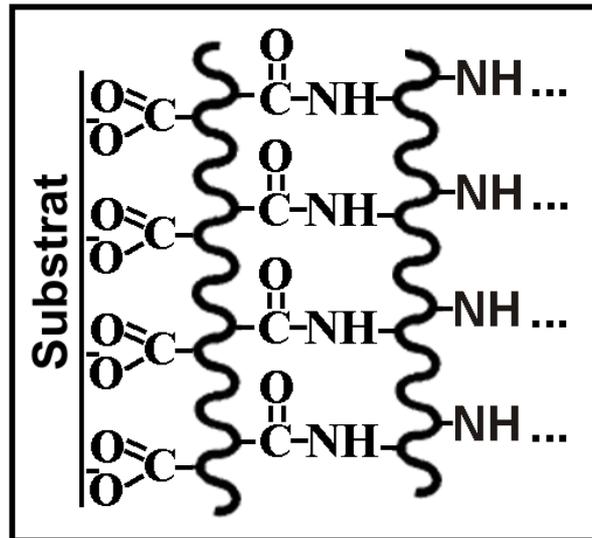


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau eines [PAH/PAA] Bilayers mit kovalenter Bindung [Lac11]

Neben den wärmebehandelten Filmen wurden in der vorliegenden Arbeit Polyelektrolytschichten untersucht, die durch Zusatz von sogenannten Schichtsilikaten modifiziert wurden. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren durch Zugabe von Schichtsilikaten wurde erstmals 1990 von Wissenschaftlern der Toyota Gruppe durch Legieren von Montmorillonit (MMT) in eine Nylon6 – Matrix demonstriert [Oka90]. Seither wird die Modifizierung von Polymeren durch verschiedene Silikate intensiv erforscht [Ray03]. Schichtsilikate wie MMT eignen sich besonders für die Modifikation von Polymeren, weil durch entsprechende Behandlung eine hohe Kompatibilität zur Polymermatrix hergestellt werden kann und Schichtsilikate aus der Natur in Form von Bentonit und damit kostengünstig gewonnen werden können [Wan98]. Innerhalb der Schichtsilikate zählt MMT zu den sogenannten 2:1 Phyllosilikaten, deren Stapelung sich aus zwei tetraedrischen Siliziumstrukturen und einer oktaedrischen Aluminium- oder Magnesiumhydroxidstruktur zusammensetzt (Abbildung 2.14).

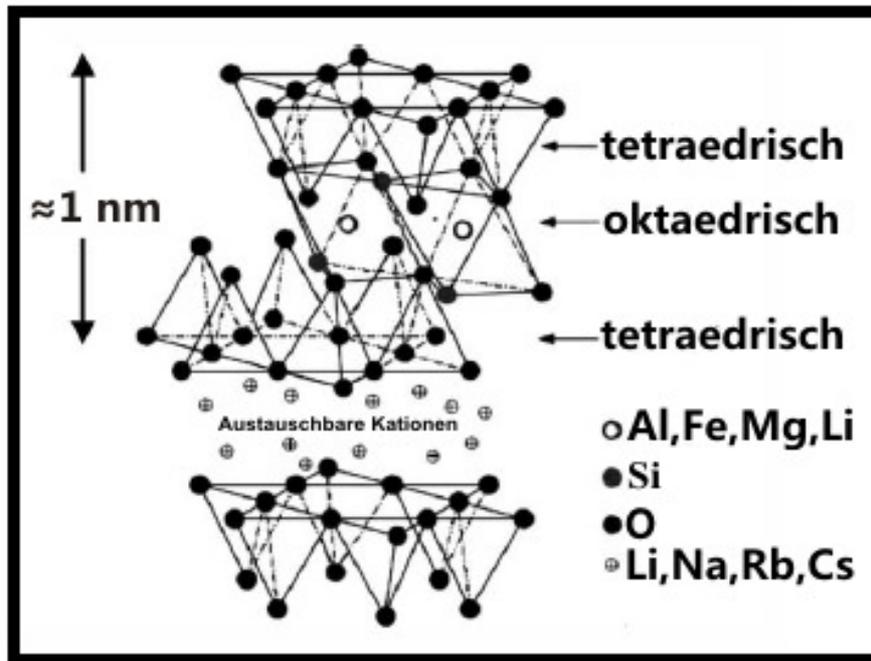


Abbildung 2.14: Kristallstruktur eines Montmorillonit Schichtsilikates nach [Ray03].

Durch die Stapelung der Strukturen entstehen Van der Waals – Bindungen, die sogenannte „Galerie“, in der durch isomorphe Substitution mit organischen Alkylammoniumkationen aus dem ursprünglich hydrophilen ein organophiles, negativ geladenes Silikat [Gia96, Wan98] wird, das für eine elektrostatische Interaktion mit der Polymermatrix geeignet ist. Die Dicke einer Schicht liegt bei etwa 1 nm, die laterale Ausdehnung kann je nach Aufbereitung zwischen 30 nm und einigen Mikrometern variieren [Ray03]. Zwei Komposit-Typen aus Polymeren und MMT werden grundsätzlich unterschieden [Wan98b]. In dem „eingeschobenen“ Aufbau befinden sich einzelne Polymerketten in den Galerien der Silikate, der Komposit ist schichtartig aufgebaut. In dem „gelösten“ Aufbau sind die einzelnen Schichten des Silikats voneinander getrennt und werden in der Polymermatrix eingebunden. Für den Aufbau MMT-modifizierter Polyelektrolytschichten müssen die einzelnen, mit Alkylammonium vorbehandelten Silikatschichten in wässriger Lösung fein verteilt werden, damit sie als dritte Lage im LBL-Prozess zwischen den Polyelektrolyten adsorbiert werden können. Abbildung 2.15 zeigt den schematischen Aufbau eines [PAH/PAA/MMT]-Films.

Zwischen PAH und PAA –Schicht werden MMT adsorbiert, die durch elektrostatische Interaktion an den Polyelektrolytketten anhaften. Dabei sind die MMT-Schichten parallel zur Substratoberfläche orientiert. Neben den MMT-Partikeln bestehen

weiterhin direkte Bindungen zwischen PAH und PAA, sodass die MMT-Partikel keine geschlossene Schicht zwischen den Polyelektrolyten bilden. In der gelösten Form wird eine maximale Interaktion zwischen Silikatoberfläche und Polyelektrolytketten erreicht, die eine hohe elektrostatische Wechselwirkung und damit eine ausgeprägte Eigenschaftsverbesserung sicherstellt [Cha07].

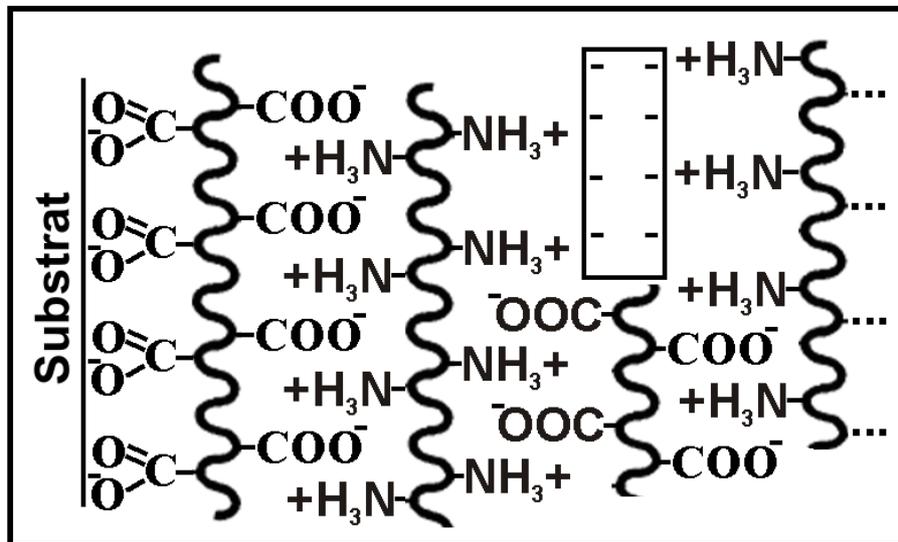


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau eines [PAH/PAA/MMT] Trilayers mit elektrostatischer Bindung [Lac11]

Neben der Verteilung der Silikate in der Polyelektrolytmatrix beeinflusst auch das Formverhältnis (Länge / Dicke) die mechanischen Eigenschaften der Komposite, wobei möglichst hohe Verhältnisse anzustreben sind [Yan97]. Für optimierte Verteilung und Formverhältnisse sind in Komposit-Vollmaterialen enorme Steigerungen der Bruchdehnungen, der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmodules im Vergleich zum reinen Polymer berichtet worden, die auf die Verstärkung der Matrix und Interaktionen zwischen MMT und der Kettenmorphologie zurückgeführt wurden [Don08, Wan98]. Entsprechende Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften sind auch für LBL-Beschichtungen aus MMT-Polymer Kompositen nachweisbar [Bak07, Bon08, Gia96]. Daneben werden auch die Abriebsfestigkeit [Yus10] und thermische Stabilität [Gia96, Ma01, Xio04] durch die MMT positiv beeinflusst. Bedingt durch die Erschwerung der Diffusion von Wasser durch die MMT-modifizierte Polyelektrolytmatrix wird außerdem die Wasseraufnahme der Schichten deutlich reduziert [Gia96, Hei10]. Damit verbunden ist auch eine Verbesserung der Barriereigenschaften der Beschichtungen [Yan97], die eine erhebliche Steigerung des Korrosionsschutzes beschichteter Substrate bedeutet. Experimentell wurde dies

von Heidarian et al. [Hei10] bestätigt. Abbildung 2.16 zeigt Stromdichte – Potentialkurven von unbeschichteten und mit Polyurethan-MMT beschichteten Stahlproben.

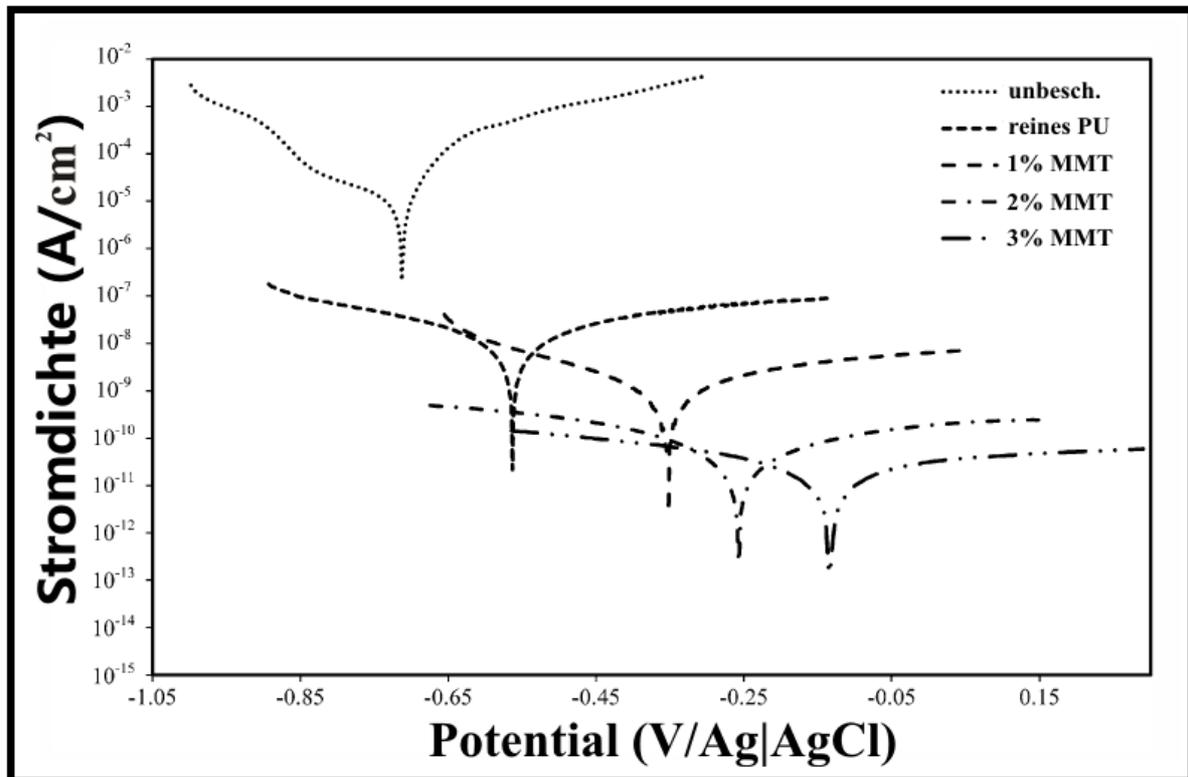


Abbildung 2.16: Stromdichte – Potentialkurven von unbeschichteten und Polyurethan-MMT beschichteten unlegierten Stahlsubstraten nach 30 Tagen Immersion in 5-% NaCl-Lösung nach [Hei10].

Vor der Aufnahme der Kurven wurden die Proben 30 Tage im Medium belassen, um den Korrosionsschutz unter Bedingungen langanhaltenden Kontakts zwischen Medium und Beschichtung untersuchen zu können. Trotz der Immersionszeit und des aggressiven Mediums kann eine verringerte Korrosionsanfälligkeit des Substrates mit zunehmendem MMT-Gehalt der Beschichtung anhand der Verschiebung der Ruhepotentiale und der Reduzierung der Stromdichten festgestellt werden.

Die durch den Herstellprozess einstellbaren Eigenschaften machen Polyelektrolyte interessant für eine Vielzahl technischer Anwendungen wie elektrochromatische Bauteile [DeL03, Ste97], Behälter für kontrollierte Medikamentenfreisetzung im menschlichen Körper [Ant01, Car00] oder für „Under the hood“ Applikationen in der Automobiltechnik [Usu93]. In der Beschichtungstechnik werden z.B. Beschichtungen

für Lebensmittelverpackungen [Gia96] aber auch Beschichtungen für den Korrosionsschutz untersucht [And08, Gri09, Lam08, Shc07]. In den vergangenen Jahren wurden auch erste Ergebnisse zur Anwendbarkeit von LBL-Polyelektrolytschichten als Beschichtungsmaterial für intravaskuläre Stents vorgestellt [Jew06, Thi03]. Dabei wurden neben der unproblematischen Applikation der verwendeten Polyelektrolyte Plasmid-DNA, Polysaccharide, Hyaluronan und Chitosan, auf 316L-Stahl und NiTi Substraten auch erste Verformungsversuche an beschichteten Substraten durchgeführt [Jew06]. Es wurde deutlich, dass die auf rostfreien 316L Stahl applizierten Beschichtungen Deformationen, die während des Einsetzens und Aufdehnen des Stents typischerweise auftreten, zu keiner, mittels Rasterelektronenmikroskopie detektierbaren Schichtschädigung führen. Diese Ergebnisse lassen zwar einen ersten Eindruck von der Verformbarkeit polyelektrolytischer Beschichtungen auf biomedizinisch verwendeten Substraten zu, müssen aber für einen möglichen Einsatz im menschlichen Körper durch Betrachtungen des Verhaltens unter zyklischer Belastung in flüssigen Medien und der Abhängigkeiten zwischen Verformbarkeit und Schichtchemie ergänzt werden. Darüber hinaus müssen die spezifischen mechanischen Eigenschaften von NiTi-Substraten berücksichtigt werden. Aufgrund des pseudoelastischen Verhaltens sind während der Implantation höhere Dehnungsamplituden als etwa bei 316L zu erwarten, die aufgrund der ausgeprägten Dehnungsanisotropie bei vielkristallinem Substrat eine heterogene, zyklisch wiederkehrende Dehnungsverteilung auf der Substratoberfläche vermuten lassen. Hinsichtlich der Schichtintegrität unter pseudoelastischer Verformung müssen diese substratspezifischen Oberflächenalterationen besondere Beachtung finden.

3 Experimentelle Methoden

Das Kapitel „Experimentelle Methoden“ soll einen Überblick über die verwendeten Substrat- und Beschichtungsmaterialien, die durchgeführten Schritte zur Probenpräparation und die genutzten Prüfsysteme geben. Im Rahmen des DFG-Kooperationsprojektes „Investigation of the formability of thin nanoclay containing polyelectrolyte films on NiTi substrates in humid environments“ wurden Teile der Probenpräparation und Versuche am TMC durchgeführt. Um einen vollständigen Hintergrund zu den verwendeten experimentellen Methoden für den Leser sicherzustellen, sind auch die nicht am LWK durchgeführten Arbeiten in den folgenden Abschnitten erläutert und entsprechend gekennzeichnet.

3.1 Substrate und Beschichtungsmaterialien

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl viel- als auch einkristalline Substrate untersucht. Beide Substrate hatten eine nominelle Zusammensetzung von 50,9 at-% Nickel und 49,1 at-% Titan und ermöglichten damit die Herstellung eines homogenen Mischkristalls entsprechend dem in Abbildung 2.1 dargestellten Phasendiagramm. Einkristallines NiTi wurde durch das horizontale Bridgman Verfahren am Siberian Physical Technical Institute der Tomsk State University (Professor Yuri I. Chumlyakov), Russland hergestellt. Dabei wurde aus vielkristallinem Material in inerter Atmosphäre eine homogene Schmelze hergestellt. Diese wurde in unterschiedlichen Temperaturzonen langsam unterkühlt und durch Impfen mit einem Keimkörper wurde ein kontrolliertes Kristallwachstum initiiert. Für eine detaillierte Darstellung des Bridgman Verfahrens wird auf die Arbeit von [Sht04] verwiesen. Die kristallografische Orientierung des erhaltenen Einkristalls wurde mittels EBSD (vgl. Kapitel 3.2) bestimmt. Aufgrund des anisotropen Umwandlungsverhaltens von NiTi-FGL wurden Zugproben mittels Drahterosion entlang verschiedener kristallografischer Orientierungen entnommen. Abbildung 3.1 zeigt die verwendete Probengeometrie und die Orientierung der B2-Struktur relativ zur Belastungsrichtung der Zugproben.

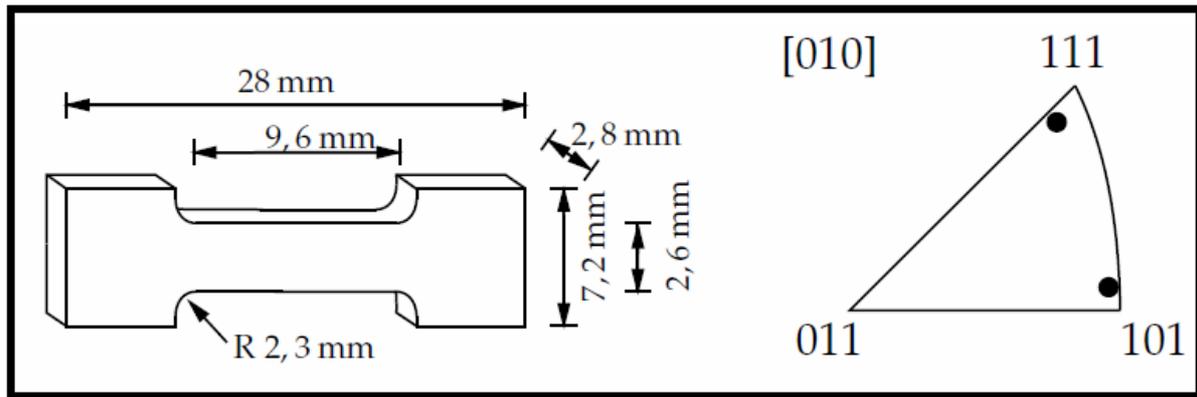


Abbildung 3.1: Probengeometrie der einkristallinen Substrate. Die inverse Polfigur zeigt die Orientierungsbeziehung zwischen B2-Struktur und Zugrichtung der Proben.

Die Probengeometrie wurde dabei durch die Geometrie des gelieferten Einkristalles limitiert. Die gewählten Orientierungsbeziehungen entlang der [111] und [101] - Richtung wurden entsprechend dem in Abbildung 2.3 dargestellten guten, aber voneinander abweichenden Umwandlungsverhalten gewählt. Zugproben entlang der $\langle 001 \rangle$ - Richtungen zeigten in Vorversuchen ein erwartet schlechtes Umwandlungsverhalten und versagten meist frühzeitig aufgrund der hohen kritischen Spannungsniveaus.

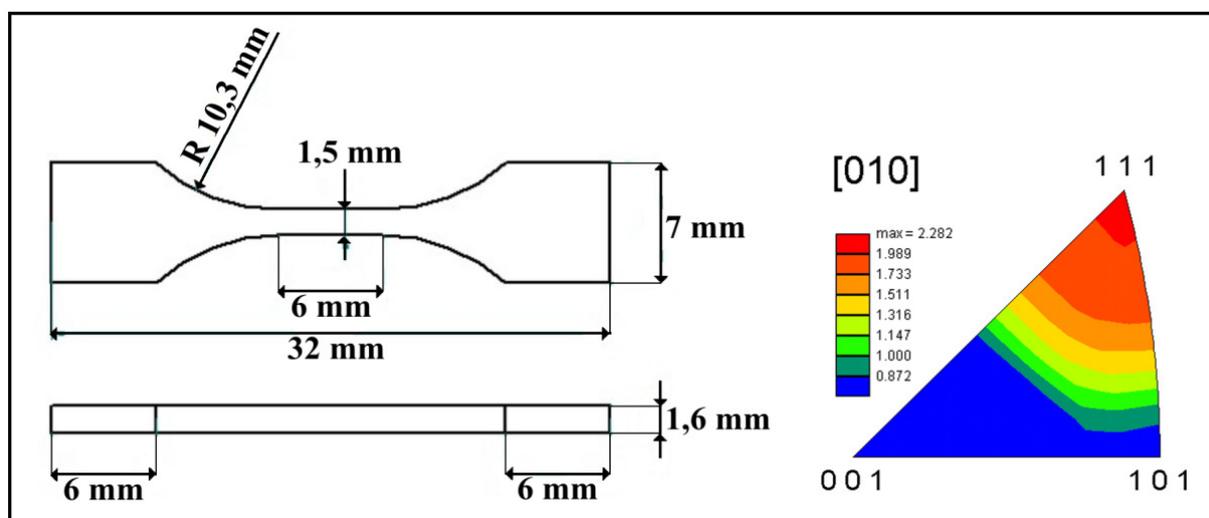


Abbildung 3.2: Probengeometrie der vielkristallinen Substrate. Die Polfigur zeigt die Texturierung relativ zur Belastungsrichtung der Zugproben.

Vielkristallines NiTi wurde von der Memory-Metalle GmbH (Deutschland) bezogen. Mittels Drahterosion wurden Proben entsprechend der in Abbildung 3.2 dargestellten

Geometrie angefertigt. Aufgrund der Geometrie des angelieferten vielkristallinen Materials waren vergleichsweise längere Zugproben mit größerem Übergangsradius und größerer Messlänge herstellbar. Diese Geometrie war hinsichtlich der in-Situ Versuche (vgl. Kapitel 3.2) günstiger, weil geringere Arbeitsabstände und höhere Auflösungen realisierbar waren. Außerdem resultierte der größere Übergangsradius in einen gleichmäßigeren Kraftfluss in die Messlänge und damit eine geringere Kerbwirkung in diesem Probenbereich. Kristallografische Untersuchungen mittels EBSD vor der Probenfertigung zeigten auf einer untersuchten Fläche von $400 \times 650 \mu\text{m}^2$ eine Texturierung des vielkristallinen Ausgangsmaterials. Um geringe kritische Spannungen und hohe Umwandlungsdehnungen zu gewährleisten, wurden die Proben derartig auserodiert, dass entlang ihrer Belastungsrichtung eine $\langle 111 \rangle$ Texturierung (Abbildung 3.2) vorlag.

Da im Anlieferungszustand eine unbekannt Mikrostruktur vorlag, wurden die Proben nach dem Erodieren einer Homogenisierung unterzogen. Dazu wurden die Proben für 24 h bei 1273 K homogenisiert. Um Oxidation zu vermeiden, wurden die Proben vor der Wärmebehandlung in evakuierte Quarzglasrohre eingeschweißt. Durch Abschrecken der Proben im Wasserbad wurde ein übersättigter mischkristalliner Zustand bei Raumtemperatur eingestellt. Im Anschluss an die Homogenisierung wurden die übersättigten Mischkristalle für 90 Minuten in einem Wärmebehandlungsofen bei 623 K und alternativ bei 823 K ausgelagert. Analog der Ergebnisse von [Gal02] wurden feine, inkohärente Ni_4Ti_3 Ausscheidungen bei 623 K bzw. große, kohärente Ni_4Ti_3 Ausscheidungen bei 823 K eingestellt. Die resultierenden Mikrostrukturen und das entsprechende makroskopische Spannungs-Dehnung Verhalten wird in Kapitel 4.1.1 bzw. 4.1.2 vorgestellt.

Um die Untersuchung beschichteter Substrate über zahlreiche Versuche bei reproduzierbaren Schichteigenschaften sicherzustellen, wurde eine fest definierte Oberflächenbehandlung der wärmebehandelten Substrate eingehalten. Zunächst wurden die Proben auf Schleiftellern bis auf 4000er Papier (Körnung $5 \mu\text{m}$) mechanisch geschliffen. Die Flanken und Radien wurden händisch geschliffen. Ein Entfernen aller Erodierrückstände war erforderlich, um eine Kontamination der Polyelektrolytlösungen während des Beschichtungsvorganges auszuschließen. Die mechanisch geschliffenen Oberflächen wurden mit Diamantsuspension ($1 \mu\text{m}$) poliert um Schleifriefen vor dem Elektropolieren zu minimieren. In einem Elektrolyt aus 60 % Methanol, 34 % Butanol und 6 % Perchlorsäure (70-prozentig) wurden die

Probenoberflächen bei -40 °C in den Messlängen elektropoliert. Dazu wurden ein Polierstrom von 1 A und eine Polierdauer von 60 Sekunden verwendet. Nach dem Elektropolieren wurden Elektrolytrückstände durch Spülen in Ethanol entfernt. Um unmittelbar vor der Applikation der Filme eventuelle Verunreinigungen oder Rückstände zu entfernen, wurden die Proben am TMC nochmals mit Tetrahydrofuran, Isopropanol und Ethanol für 10 Minuten im Ultraschallbad gereinigt, mit reinem Ethanol abgespült und abschließend mit Stickstoff getrocknet.

Für die Beschichtung der Substrate am TMC wurde das System Polyacrylsäure (PAA) und Polyallylaminhydrochlorid (PAH) verwendet, weil die herstellungsbedingten Eigenschaften und Modifikationsmöglichkeiten für dieses System ausführlich beschrieben sind (vgl. Kapitel 2.4). Polyacrylsäure (Molekulargewicht 70.000 Da) und Polyallylaminhydrochlorid (Molekulargewicht 100.000 Da) wurden von der Fa. Aldrich bezogen. Die Polyelektrolyte wurden in deionisiertem Wasser (elektrischer Widerstand $0.055\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$) in einer Konzentration von $0,01\text{ M}$ verteilt. Durch Zugabe von Natriumhydroxid wurde der pH-Wert der Lösungen auf $\text{pH } 7$ eingestellt. Dieser pH-Wert, der einen maßgeblichen Einfluss auf Morphologie und Ladungsdichte der applizierten Polyelektrolytschichten hat, wurde gewählt um Schichten herzustellen, die aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte den Ionentransport reduzieren [Far01] und daher maximale Barriereigenschaften vorhalten. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) der verwendeten Komponenten liegen bei 80 °C (PAA) bzw. 190 °C (PAH) [Yam03].

Die Applikation der Polyelektrolytfilme auf die Substrate wurde mit einem sogenannten Dip-Coater der Fa. Nima Technology durchgeführt. Die durch das Titanoxid negativ geladenen Substratoberflächen wurden zur Adsorption eines ersten Monolayers für 5 Minuten in die kationische Polyallylaminhydrochlorid Lösung getaucht. Anschließend erfolgte die Adsorption der Polyacrylsäure durch Eintauchen für 5 Minuten in die anionische Lösung. Zwischen den Tauchvorgängen wurde nicht elektrostatisch gebundenes Material durch Spülen mit destilliertem Wasser entfernt. Durch Wiederholung dieser Schritte wurden insgesamt zehn Bilayer, entsprechend der in Kapitel „Theoretische Grundlagen“ eingeführten Notation $[\text{PAH/PAA}]_{10} -\text{pH}7$ adsorbiert. Weil die Proben im Kopfbereich im Dip-Coater befestigt wurden, konnte die Messlänge einseitig lediglich bis zum Radius beschichtet werden (vgl. Abb. 4.18). Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergaben sich

aufgrund der vollständigen Beschichtung der Messlänge daraus aber keine Nachteile.

Eine Modifikation der [PAH/PAA]₁₀ Schichten wurde durch Zugabe von Montmorillonit realisiert. Organophiles MMT wurde von der Fa. Südchemie bezogen und in destilliertem Wasser (1 g / Liter) 48 Stunden verrührt. Durch eine anschließende Ruhezeit von 24 h sedimentierten die gröberen Agglomerate und es konnten aus dem oberen Teil der Suspension 10 mL entnommen und mit destilliertem Wasser auf 100 mL verdünnt werden. Im Adsorptionsprozess wurde auf Basis eines als Haftvermittler aufgetragenen [PAH/PAA] Bilayers MMT durch Eintauchen in die verdünnte Suspension aufgetragen. Insgesamt wurden so je Probe zehn Trilayer, also [MMT/PAH/PAA]₁₀ -pH7 appliziert.

Zur weiteren Variation der Schichteigenschaften wurde ein temperaturinduzierter Umbau der elektrostatischen in kovalente Bindungen durchgeführt (vgl. Kapitel 2.4). Dazu wurden [PAH/PAA]₁₀ -pH7 sowie [MMT/PAH/PAA]₁₀ -pH7 beschichtete Substrate bei 500 K für 2 h in Stickstoffatmosphäre wärmebehandelt.

Vor der Versuchsdurchführung wurden alle beschichteten Oberflächen mittels Ellipsometriemessungen (vgl. Kapitel 3.2) auf die Gleichmäßigkeit der Beschichtung hin untersucht. Die beschichteten Substrate wurden bei Raumtemperatur in geeigneten Schutzbehältern an Laborluft gelagert.

3.2 Prüfsysteme

In der vorliegenden Arbeit wurde verschiedene mikroskopische und mechanische Prüfsysteme verwendet und teilweise miteinander kombiniert. Im Folgenden sollen die verwendeten Systeme und Versuchsparameter kurz vorgestellt werden, die Funktionsweisen werden als bekannt vorausgesetzt und auf eine detaillierte Beschreibung wird deshalb verzichtet. Die Prüfsysteme, die in der vorliegenden Arbeit entwickelt bzw. weiterentwickelt wurden, werden dagegen detaillierter beschrieben.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die hochauflösende Analyse der aus den Wärmebehandlungen resultierenden Mikrostrukturen der Substrate wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Das genutzte TEM wurde mit einer Beschleunigungsspannung von

200 kV betrieben. Die Proben wurden aus wärmebehandeltem NiTi durch mechanisches Schleifen und anschließendes elektrolytisches Dünnen hergestellt. Flache Proben wurden auf 150 µm Stärke geschliffen und in einem Twin-Jet Dünngerät durch Bestrahlen mit einem Elektrolyten bestehend aus 600 ml Methanol, 340 ml Butanol und 60 ml Perchlorsäure bei einem Potential von 70 V und bei -25 °C gedünnt. Durch diesen Dünnvorgang wurde ein im Randbereich elektronentransparenter Film erzeugt, der für TEM-Analysen genutzt werden konnte.

Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy (AFM))

Zur hochauflösenden topografischen Charakterisierung unbeschichteter und beschichteter Oberflächen im Ausgangszustand und nach der Verformung wurden ein Veeco AFM am LWK und ein JPK Nanowizard Ultra 2 am TMC verwendet. Die Abtastung der Oberfläche erfolgte bei unbeschichteten Substraten in Kontakt-Modus, bei beschichteten Oberflächen im intermittierenden Modus. Dabei wird die Spitze des AFM mit einer Frequenz oberhalb der Resonanzfrequenz angeregt, eine Annäherung der Spitze an die Oberfläche führt zu einer messbaren Frequenzänderung. Der Vorteil des Tapping-Modus liegt in der ausbleibenden Beschädigung und damit der unbeeinflussten Abbildung der relativ weichen Polyelektrolytoberflächen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Einheit

Ein Phillips XL40 ESEM Rasterelektronenmikroskop wurde für die Anfertigung von Aufnahmen im Sekundärelektronenkontrast (SE) verwendet. Während der Untersuchungen wurde ein Vakuum von 10^{-6} mbar eingestellt. Das Mikroskop wurde mit Beschleunigungsspannungen zwischen 5 kV und 20 kV betrieben. Neben dem SE-Detektor wurde ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX) für die Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von Ablagerungen etc. genutzt.

Für kristallografische Analysen des Substratmaterials wurde eine EBSD-Einheit der Fa. TSL EDAX verwendet. Um eine optimale Ausleuchtung des Detektors zu erreichen, mussten die Probenoberflächen in einem 70 °-Winkel relativ zum Probenteller vor dem Detektor positioniert werden. Eine zur Auswertung ausreichende Qualität der Beugungsmuster wurde nur an elektropolierten Oberflächen erzielt. Aufgrund der geringen Dichte und Dicke der auf den elektropolierten Oberflächen applizierten Polyelektrolytfilme war eine

kristallografische Analyse mittels EBSD bedingt auch im beschichteten Zustand möglich. Je nach Bedarf wurde die Größe der abgerasterten Flächen zwischen ca. $50 \mu\text{m}^2$ und $500 \mu\text{m}^2$ variiert, wobei hochauflösende Analysen mit Schrittweiten von $0,5 \mu\text{m}$ und Übersichtsaufnahmen mit $3 \mu\text{m}$ durchgeführt wurden.

Konfokale Laser Mikroskopie (confocal laser scanning microscopy (CLSM))

Ein Olympus LEXT OLS mit violetter Laser ($\lambda = 408 \text{ nm}$) wurde zur Bestimmung von Oberflächentopografien und zur Aufnahme lichtmikroskopischer Bilder verwendet. Die genutzten Objektive ermöglichten bei Vergrößerungen zwischen 200x und 1000x bzw. numerischen Aperturen zwischen 0,5 und 0,95 die Untersuchung von Oberflächen der Größe $60 \times 90 \mu\text{m}^2$ bzw. $360 \times 500 \mu\text{m}^2$ mit theoretischen vertikalen Auflösungen von 10 nm . Die Arbeitsabstände der verwendeten Objektive liegen zwischen $0,2 \text{ mm}$ und 10 mm . Die Aufnahmen wurden hochauflösend bei minimaler vertikaler Schrittweite ($\sim 0,05 \mu\text{m}$) angefertigt und sind hier ohne nachträgliche Bearbeitung wiedergegeben.

Lokale Dehnungsmessung mittels digitaler Bildkorrelation (engl. Digital Image Correlation (DIC))

In Kapitel 2.2 wurde die ausgeprägte Heterogenität der Dehnungsverteilung während der pseudoelastischen Verformung von viel- und einkristallinen NiTi-FGL erläutert. Um die orts aufgelöste Verformung des Substrates bzw. der Beschichtungen bestimmen und damit die Verformbarkeit und Defektbildung beurteilen zu können, wurde das Verfahren der digitalen Bildkorrelation verwendet. Anhand der Korrelation von Aufnahmen im verformten Zustand mit Referenzaufnahmen im unverformten Zustand kann die verwendete Analysesoftware "VIC-2D" von Limes-Messtechnik das Verschiebungsfeld zwischen Aufnahmen mit konstanten Farbkontrasten und damit lokale Dehnungen zweidimensional berechnen. Eine detaillierte Beschreibung der messtechnischen Ausführung findet sich in [Aba02, Kir07].

Für die Korrelation wurden in der vorliegenden Arbeit Intensitätsaufnahmen aus dem Konfokalmikroskop (Abbildung 3.3 (a)) und lichtmikroskopische Aufnahmen von einem digitalen Mikroskop (Abbildung 3.3 (b)) verwendet, das mit einem Weitbereichsobjektiv mit einem Arbeitsabstand von 85 mm Vergrößerungen von $50 \times$ bis $500 \times$ bei Auflösungen von 1200×1400 Pixeln erlaubte. Das jeweilige Aufnahmesystem wurde über einem Zug-Druck Modul montiert und die Bilder

wurden in unterschiedlichen Deformationsstadien aufgenommen. Dabei ist die Erzeugung eines ausreichenden Kontrastes durch entsprechende Oberflächenpräparation ausschlaggebend für eine verlässliche Bildkorrelation. Bei ausreichendem Kontrast durch die Beschichtung der Oberfläche war keine zusätzliche Oberflächenbehandlung notwendig. Alternativ wurden entweder in Isopropanol dispergierte feine Siliziumoxidpartikel mit einer Airbrush-Pistole auf die Oberfläche gesprüht (Abbildung 3.3 (b)) oder, bei hohen Vergrößerungen auf unbeschichteten Substraten, feine Kalkpartikel während des Elektropoliervorganges aufgetragen (Abbildung 3.3 (a)).

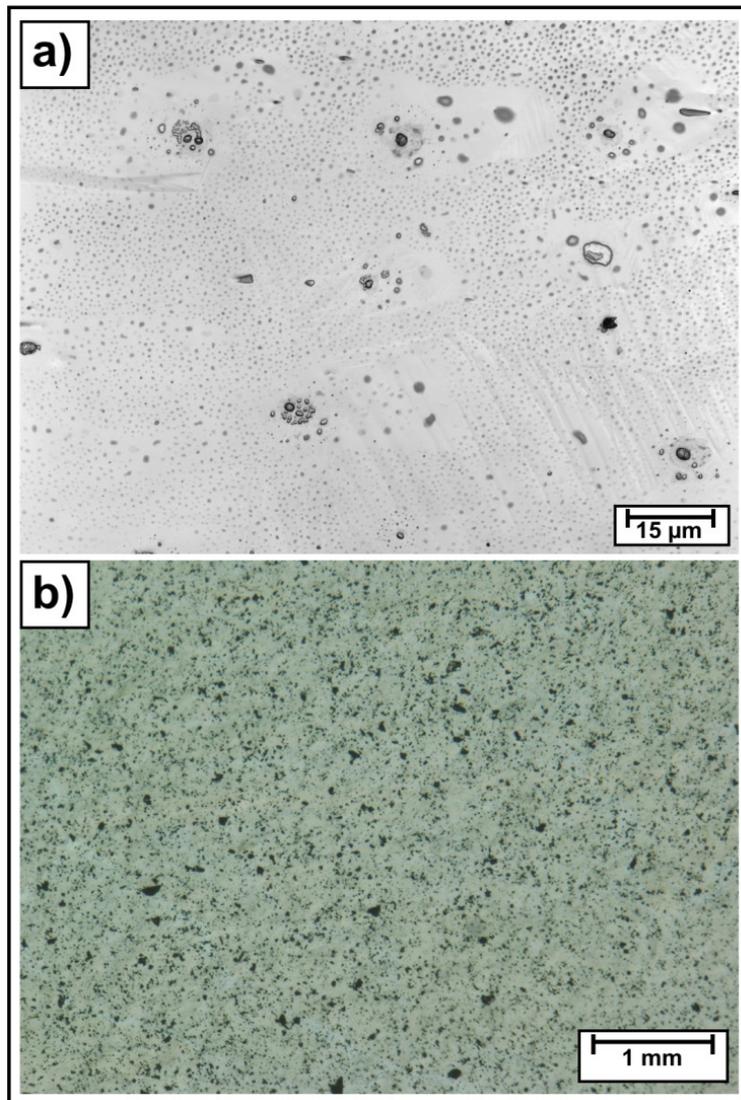


Abbildung 3.3: Elektropolierte NiTi-Oberfläche mit (a) abgelagerten Kalk-Partikeln als Intensitätsbild aus dem CLSM und (b) lichtmikroskopische Aufnahme von einer beschichteten, mit SiO besprühten Oberfläche (b) für die DIC-Analyse

Bei der Auswertung der Aufnahmen wurden die Größe der lokal aufgelösten Bereiche (Subsets) sowie die Überschneidung dieser Bereiche (Stepsize) je nach Größe des analysierten Bereiches hinsichtlich der maximalen Ortsauflösung optimiert.

Ellipsometrie

Schichtdickenmessungen wurden am TMC mittels Ellipsometrie an allen hergestellten Filmen durchgeführt. Bei der Ellipsometrie wird die Polarisation einfallenden Lichts durch Reflexion und Transmission an den Grenzflächen im System Luft, Beschichtung, Substrat genutzt. Durch die Verschiebung der Strahlen in Phase und Amplitude gegenüber dem einfallenden Licht kann bei bekanntem Brechungsindex und Extinktionskoeffizient anhand der Interferenz die Dicke der Beschichtung bestimmt werden. Für die vorliegende Arbeit wurde ein EP³-Ellipsometer der Fa. Nanofilm mit einem Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) bei einem Einfallswinkel von 42° genutzt.

Infrarot Reflexions Absorptions Spektroskopie (engl. photoelastic modulated infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS))

Die Oberflächenchemie unbeschichteter und beschichteter Substrate wurde mittels PM-IRRAS am TMC analysiert. Dabei werden die Moleküle durch den elektromagnetischen Anteil der verwendeten Infrarotstrahlung angeregt und die charakteristische Wellenlänge der bei der Anregung absorbierten Strahlung mit einem Interferometer bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Vertex70 / PMA50 Gerät der Fa. Bruker Optik GmbH durchgeführt. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen und über 512 Messungen gemittelt. Der Einfallswinkel der Infrarotstrahlen betrug 80° und für das verwendete Polarisations-Modul wurde die maximale Effizienz auf 3000 bzw. 1500 cm^{-1} eingestellt.

Vierpunktmessung

Um die grundsätzliche Verwendbarkeit der Substrate ohne aufwändige Probenherstellung und Präparation einschätzen zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Versuchsstand zur Vierpunktmessung aufgebaut. Diese Methode wurde insbesondere bei den einkristallinen Substraten zur Anwendung gebracht, weil diese in vielen Fällen herstellungsbedingt keine Pseudoelastizität im

benötigten Temperaturbereich aufwiesen. Zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen (vgl. Kapitel 4.1.2) wird dabei die Änderung des elektrischen Widerstandes durch die austenitisch – martensitische Phasenumwandlung genutzt. Innerhalb einer geschlossenen Kunststoffzelle wurden elektrische Kontakte durch Federdruck auf die elektropolierten NiTi-Oberflächen angedrückt und ein konstanter Strom (0.5 A) durchgeleitet. Durch Stickstoffeinleitung in die Zelle wurde die Temperatur variiert und dabei über eine konstante Messstrecke der Spannungsabfall über ein Nanovoltmeter gemessen. Die ermittelten Spannung – Temperaturdiagramme erlaubten bei Abweichung vom linearen Verlauf der Spannungsänderung eine Bestimmung der Umwandlungstemperaturen der NiTi-FGL. Die Temperatursteuerung wurde über einen JUMO-Temperaturregler mit angeschlossener Stickstoff-Verdampfeinheit, die Temperaturmessung über ein Thermoelement vom Typ K realisiert. Dabei konnten Temperaturen zwischen +/- 100 °C in der Kunststoffzelle eingestellt werden, aufgrund der Trägheit des Systems wurde die Temperatur mit einer geringen Rate von 10 K min^{-1} variiert. Die Aufnahme der Messdaten erfolgte mit der kommerziellen Software LabView.

Zug-Druckmodul mit Modifikationen für in-situ Messungen

Ein Zug-Druckmodul der Fa. Kammrath&Weiss GmbH wurde für pseudoelastische Verformung ein- und vielkristalliner Zugproben verwendet. Das Zug-Druckmodul (Abbildung 3.4) kann über einen Elektromotor Kräfte von +/- 10 kN über entgegengesetzt drehenden Spindeln auf die Proben übertragen, die in den Traversen durch Verschrauben eingespannt werden. Kraftmessungen können über eine eingebaute Kraftmessdose, Wegmessungen über ein zwischen den Traversen befestigtes induktives Wegmesssystem realisiert werden. Für Dehnungsmessungen wurde ein selbstgebautes Extensometer mit einer Messbasis von 11 mm genutzt, das mittels Federkraft auf die Proben aufgesetzt wurde. Die Dehnungen wurden je nach Versuchsaufbau über das Extensometer gemessen oder den Traversenweg bestimmt. Die Regelung erfolgte immer über das Signal des induktiven Wegmesssystems. Bezogen auf die Messlänge der verwendeten Zugproben wurden dabei Dehnraten von $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ realisiert. Die Steuerung und Aufnahme der Messdaten erfolgte über die Software "DDS".

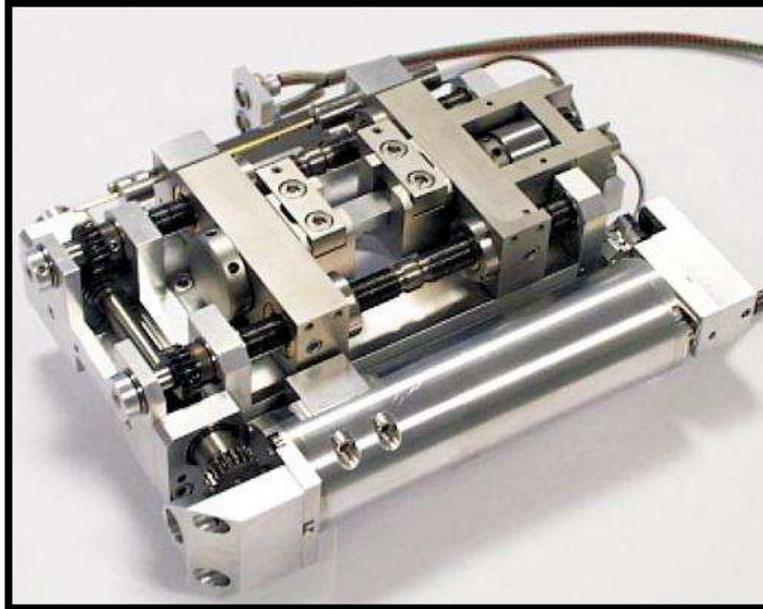


Abbildung 3.4: Zug-Druckmodul der Fa. Kammrath&Weiss.

Die Vorteile des spindelbetriebenen und damit relativ trägen Zug-Druckmoduls liegen in der einfachen Handhabung, der guten Adaptierbarkeit und flexiblen Kombinierbarkeit mit verschiedenen mikroskopischen Systemen. Zur Charakterisierung der Verformbarkeit der applizierten Polyelektrolytschichten wurden Änderungen der Oberflächeneigenschaften hinsichtlich der Defektbildung, lokaler Dehnungen und der Topografie in unterschiedlichen Medien in-situ, also während der pseudoelastischen Verformung der Substrate dokumentiert.

Für Versuche im Vakuum wurde das Zug-Druckmodul über mitgelieferte Adaptionen auf dem Probenstisch des Rasterelektronenmikroskopes befestigt und für die Steuerung und Datenaufnahme Durchleitungen in der Kammerwand des REM genutzt. Aufgrund der geometrischen Abmaße des Zug-Druckmoduls konnte nur ein minimaler, hinsichtlich einer optimalen lateralen Auflösung (bei ca. 10 mm) abweichender Arbeitsabstand von 25 mm eingestellt werden, der aber ausreichend gute Bildqualitäten im SE-Kontrast zuließ. Um einen stabilen Zustand der Polyelektrolytfilme im Vakuum sicherzustellen, wurden die Proben vor der ersten mechanischen Belastung für 30 min im Vakuum belassen.

Versuche an Laborluft wurden durch Montage des Zug-Druckmoduls unter das CLSM bzw. das digitale Mikroskop durchgeführt. Eine Untersuchung mit den Objektiven des CLSM erforderte aufgrund der geringen Arbeitsabstände ein "Eintauchen" der Objektive zwischen die Traversen des Zug-Druckmoduls. Da die Arbeitsabstände beim ursprünglichen Einspannkonzepnt wegen der geringen

Probenlänge und dem Durchmesser der verwendeten Objektive nicht eingestellt werden konnten, wurden die Proben durch Adaptionen verlängert. Abbildung 3.5 (a) zeigt im Einschub oben rechts die Skizze einer Adaption für die vielkristalline Probengeometrie. Über eine geeignete Geometrie mit Aussparungen für die Verschraubung konnten die Adaptionen beidseitig in den Traversen verspannt werden. Durch eine Aussparung, die dem Negativ des Probenkopfes der in Abbildung 3.2 dargestellten Probengeometrie entspricht, konnten Zugbelastungen auf darin eingelegte Proben übertragen werden.

Um das Verformungsverhalten der Polyelektrolytschichten in flüssigen Medien untersuchen zu können, wurde das Zug-Druckmodul zusätzlich erweitert. Abbildung 3.5 (a) zeigt den entsprechenden Versuchsaufbau. Zwischen den Traversen (1) wurde eine Zugprobe mit den im Einschub oben rechts dargestellten Adaptionen eingebaut. Unter die adaptierten Proben wurde ein Kunststoffbehälter (2) durch Federn angedrückt. Aussparungen im Behälter umschlossen die Adaptionen, sodass die Oberkante des Behälters die Probenoberfläche überragte. Mit Silikon wurden der Behälter im Übergang zu den Adaptionen abgedichtet. Nach einer Aushärtzeit von 24 h konnte der Behälter befüllt werden, bis die Probenoberflächen mit mindestens 1 mm Flüssigkeit bedeckt waren.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Untersuchung des Einflusses der Umgebungsmedien auf die Verformbarkeit von Polyelektrolytschichten destilliertes Wasser und *Hanks Balanced Salt Solution* (HBSS) verwendet. HBSS besitzt einen pH-Wert von 7,4 und ist dem menschlichen Blut nachempfunden [Daw89]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Zusammensetzung kann [Cho04] entnommen werden. Weil die Immersion der Polyelektrolytschichten in salzhaltigen Lösungen die Schichteigenschaften verändert, wurden die vollständig benetzten Proben für 30 Minuten ohne Aufbringen einer mechanischen Spannung in der Flüssigkeit belassen, um einen Gleichgewichtszustand einzustellen [No105]. Für in-situ Messungen mit dem Digitalmikroskop wurde zur Dehnungsmessung zusätzlich ein Extensometer (3) verwendet, das über Aufsätze, die mit Kunstharz auf der Probe geklebt wurden (4), befestigt wurde. Damit wurde sichergestellt, dass das Extensometer keinen Kontakt zur Flüssigkeit hatte und gleichzeitig ein ausreichendes Sichtfeld auf die Probenoberfläche vorhanden war. In-situ Versuche mit dem CLSM konnten aufgrund des Arbeitsabstandes nicht mit dem Extensometer durchgeführt

werden, außerdem musste die Flüssigkeit für die Aufnahmen jeweils für kurze Zeit entfernt werden.

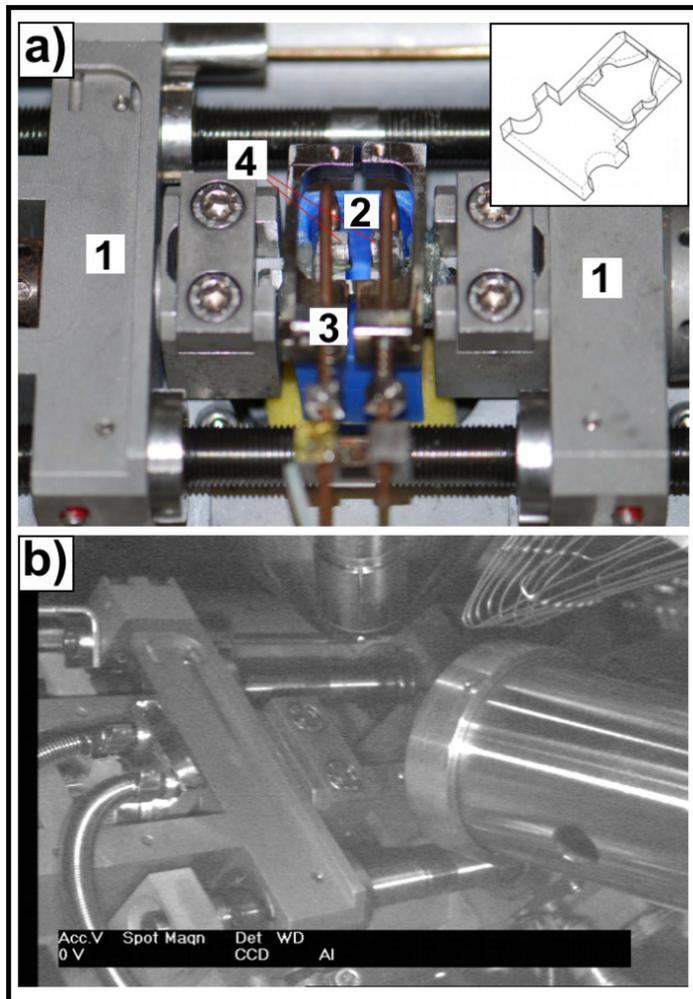


Abbildung 3.5: Versuchsaufbau für die pseudoelastische Verformung von beschichteten Zugproben in flüssigen Umgebungsmedien (a). Die Traversen des Zugmoduls (1), der verwendete Kunststoffbehälter (2), das genutzte Extensometer (3) und die aufgeklebten Aufsätze (4) sind gekennzeichnet. Der Versuchsaufbau für die Durchführung kristallografischer Untersuchungen unter pseudoelastischer Belastung ist in (b) dargestellt.

Um kristallografische Untersuchungen unter pseudoelastischer Verformung durchführen zu können, wurde eine Adaption angefertigt, die den in Abbildung 3.5 (b) gezeigten Einbau des Lastrahmens ermöglicht. Auf dem CCD (engl. Charge coupled Device) Bild ist zu erkennen, dass das im REM eingebaute Zug-Druckmodul durch Verkipfung des Probentisches zum EBSD-Detektor im rechten Bildbereich geneigt ist. Im Gegensatz zum Einbau bei Verwendung des SE-Detektors wurde das Zug-

Druckmodul zum EBSD Detektor derart verkippt, um eine ausreichende Detektorausleuchtung durch Vermeidung von Abschattungseffekten durch die Traversen zu ermöglichen. Die maximal erreichbare Probenneigung durch Verkipfung des Probenbügels beträgt 50 °. Um die optimale Detektorausleuchtung bei einem Winkel von 70 ° einzustellen, wurden Probenadaptionen gefertigt, welche die Proben um zusätzliche 20 ° verkippen.

Servohydraulische Prüfmaschine

Die Untersuchungen im Zug-Druckmodul wurden durch Versuche mit einer servohydraulischen Prüfmaschine der Fa. MTS ergänzt. Das verwendete Gerät erlaubte dabei höhere Dehnraten von $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und damit die Durchführung von Versuchen mit einer höheren Anzahl pseudoelastischer Zyklen innerhalb einer vertretbaren Versuchsdauer. Da die verfügbaren Aufsetzextensometer durch die Montage der applizierten Polyelektrolytschichten beschädigt hätten, wurde die Probenverformung über das Verhältnis des Traversenweges aus dem Wegmesssystem zur Probenmesslänge ermittelt. Die Versuche wurden in Wegregelung durchgeführt. Im Gegensatz zum Zug-Druckmodul wurde die Probe in der MTS vertikal eingespannt, was eine Nutzung des Kunststoffbehälters für Versuche in flüssigen Medien unmöglich machte. Um dennoch den Einfluss der Wasseraufnahme auf das Verformungsverhalten von Polyelektrolytschichten untersuchen zu können, wurden die Proben während der Versuche durch eine Folie von der Laboratmosphäre isoliert und in Intervallen von 1 h destilliertes Wasser in den Probenraum gesprüht. Die somit eingestellte Luftfeuchte von annähernd 100 % resultiert gemäß in-situ Ellipsometriemessungen am TMC an [PAH/PAA]₁₀-pH7 Schichten in Schichtdickenzunahmen von ca. 40 %, was ungefähr dem in destilliertem Wasser erreichbaren Maximum entspricht [Nol08, Tan04]. Eine Kombination des Prüfsystems mit hochauflösender in-situ Mikroskopie war nicht möglich, weshalb die Oberflächenuntersuchung auf eine Vor- und Nachcharakterisierung beschränkt wurde.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung unbeschichteter Substrate

Um die Verformbarkeit der Polyelektrolytbeschichtungen beschreiben und Defektbildungsmechanismen ableiten zu können, ist die intensive Untersuchung des makroskopischen und mikroskopischen Verformungsverhaltens der verwendeten Substrate und der daraus resultierenden Beanspruchungen für applizierte Beschichtungen unerlässlich. Daher wurden umfangreiche Untersuchungen zur Beschreibung der Substrateigenschaften hinsichtlich der Mikrostruktur, Oberflächenbeschaffenheit sowie der makroskopischen und lokalen Ausprägungen der pseudoelastischen Eigenschaften durchgeführt.

4.1.1 Mikrostruktur und Oberflächeneigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der verwendeten ein- und vielkristallinen Substrate sind maßgeblich abhängig von der Ausbildung der Ausscheidungen, die aus den durchgeführten Wärmebehandlungen (vgl. Kapitel 3.1) resultiert. Zur Bestimmung der mikrostrukturellen Eigenschaften wurden TEM-Aufnahmen an [111]-orientierten Einkristallen nach Auslagerung übersättigter Mischkristalle bei 623 K (Abbildung 4.1 (a)) und 823 K (Abbildung 4.1 (b)) angefertigt. Geringere Temperaturen resultierten erwartungsgemäß (vgl. Kapitel 2.2) in der Bildung kleiner (ca. 10 nm) kohärenter Ni_4Ti_3 Ausscheidungen, die fein verteilt in der B2 Matrix vorlagen. Dagegen wurden bei 823 K große (ca. 400 nm) inkohärente Teilchen gebildet. Diese liegen in zwei vorherrschenden Orientierungen in der B2-Matrix vor. Die Elektronenbeugungsbilder in Abbildung 4.1 zeigen die fundamentalen Reflexe (große Kreise) und Überstrukturreflexe (mittelgroße Kreise) der B2-Struktur sowie die Ni_4Ti_3 Ausscheidungen (kleine Kreise) nach beiden Auslagerungsbehandlungen. Der Übergang von kohärenter zu inkohärenter Ausprägung der Ni_4Ti_3 Ausscheidungen in der B2-Matrix wird durch eine Abnahme der Symmetrie zwischen fundamentalen Reflexen und denen der Ausscheidung angedeutet [Gal01]. TEM Untersuchungen an vielkristallinem NiTi-Substrat zeigten ähnliche Ausscheidungsformationen und werden daher nicht zusätzlich gezeigt.

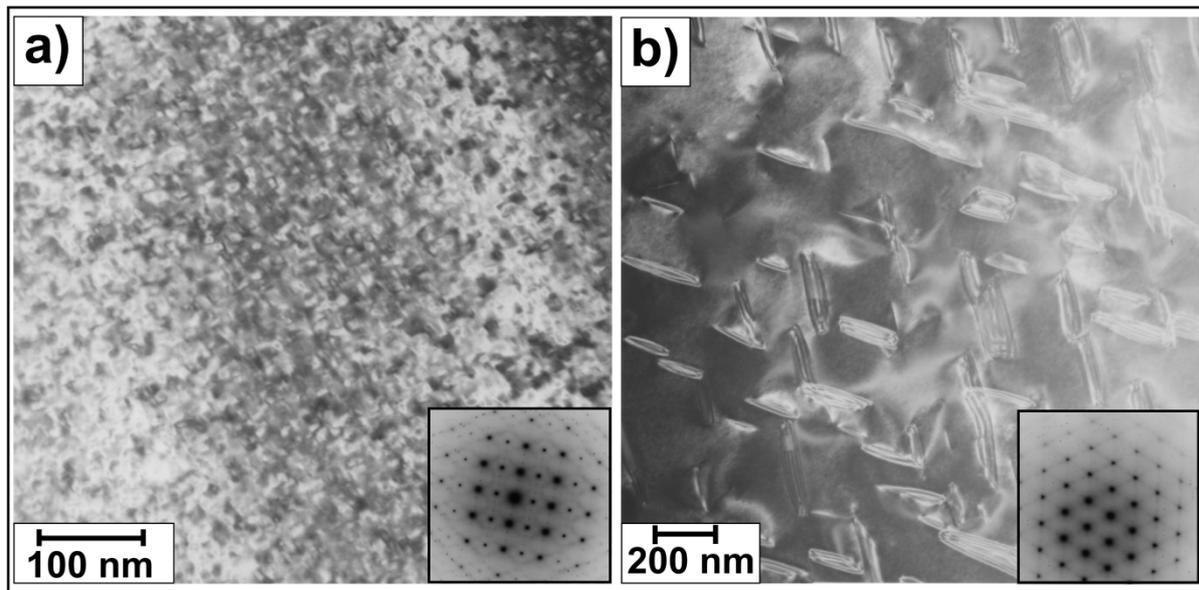


Abbildung 4.1 TEM-Aufnahmen eines wärmebehandelten Einkristalls nach Auslagerungen bei 623 K (a) und 823 K (b). Die Elektronenbeugungsbilder zeigen Reflexe der B2-Struktur (große und mittelgroße Kreise) und der Ni_4Ti_3 Ausscheidungen (kleine Kreise).

Neben der Analyse der Ausscheidungsmorphologie wurden umfangreiche EBSD-Untersuchungen zur Bestimmung der Korngrößen, Texturen und kristallografischen Orientierungen der verwendeten NiTi-Substrate durchgeführt. Dabei wurden sämtliche Proben vor der Filmapplikation im EBSD analysiert um einerseits eine laufende Kontrolle der Mikrostruktur durchzuführen, andererseits die ermittelten kristallografischen Informationen für eine anschließende Korrelation der Mikrostruktur mit topografischen Effekten und der Defektbildung in den applizierten Schichten zu ermöglichen. Abbildung 4.2 zeigt EBSD-Scans von vielkristallem (a) und einkristallem Substrat (b). Auf elektropolierten Proben wurden auf einer Fläche von $400 \times 650 \mu\text{m}^2$ mit einer Schrittweite von $1 \mu\text{m}$ die kristallografischen Orientierungen bestimmt und entsprechend der in den Einschüben gezeigten inversen Polfiguren farbig kodiert. Darauf basierend können Aussagen über Korngrößen und Orientierungsbeziehungen getroffen werden. Die durchschnittliche Korngröße der verwendeten Vielkristalle lag bei etwa $50 \mu\text{m}$. Die schwarzen Markierungen auf der inversen Polfigur im Einschub repräsentieren die ermittelten Kornorientierungen. Entsprechend der am Ausgangsmaterial bestimmten Texturierung (vgl. Kapitel 3.1) lässt sich auch auf der dargestellten Probenoberfläche eine schwache [111] Vorzugsorientierung erkennen.

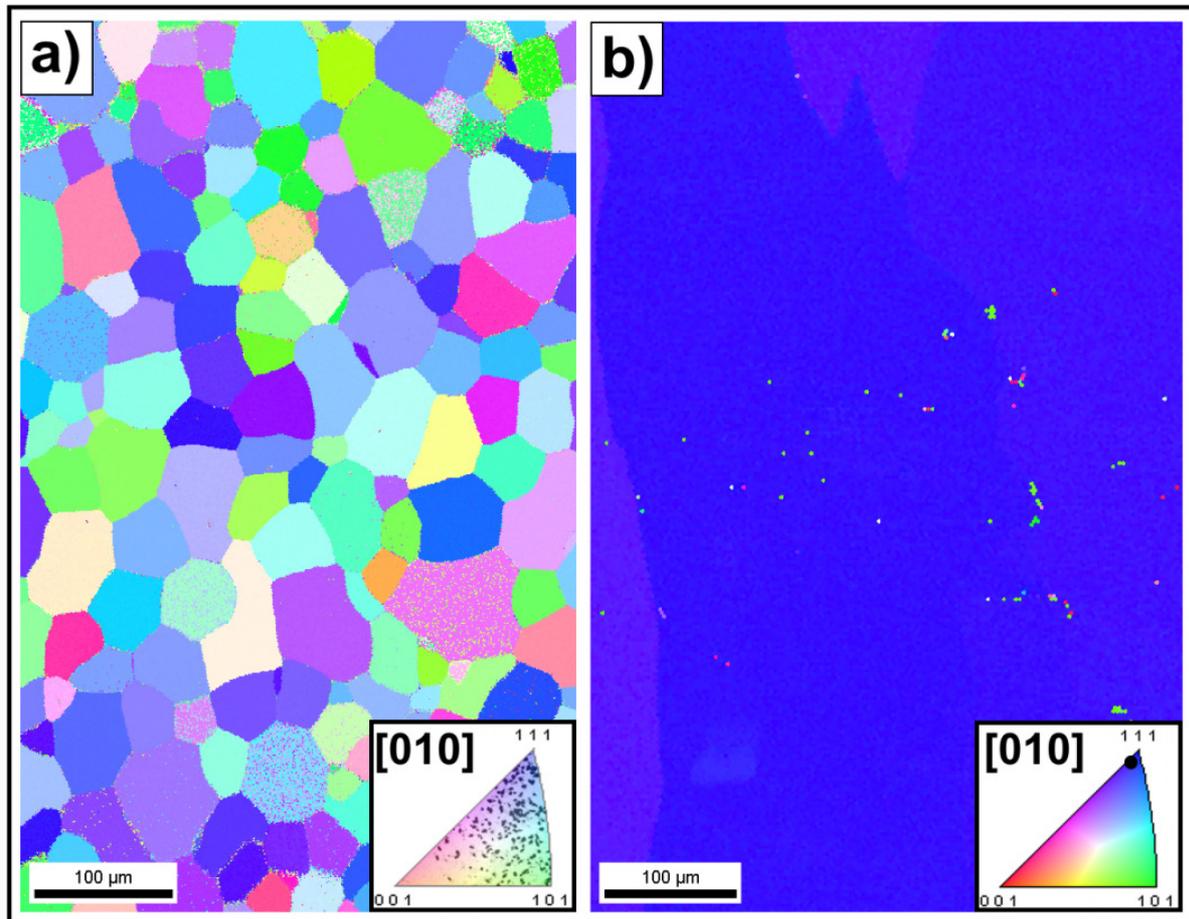


Abbildung 4.2: EBSD-Scans von elektropolierten vielkristallinen (a) und einkristallinen (b) Substratoberflächen. Die kristallografischen Orientierungen sind gemäß der inversen Polfiguren farbkodiert, die ermittelten Kornorientierungen sind durch schwarze Punkte markiert. Die spätere Belastungsrichtung liegt jeweils horizontal.

Auf einkristallinen Substratoberflächen wurde erwartungsgemäß nur eine kristallografische Orientierung ermittelt. Zwar können marginale Orientierungsunterschiede in Abbildung 4.2 (b) beobachtet werden, diese wiesen aber Orientierungsunterschiede von $< 1^\circ$ auf. Die ermittelte Orientierung bestätigte die gewünschte Ausrichtung der Zugrichtung entlang der [111]-Richtung der B2-Struktur. Fehlindizierungen, die in Abbildung 4.2 als farbliche Abweichungen erkennbar sind, können auf Poren oder Verunreinigungen auf der Substratoberfläche zurückgeführt werden.

Während die mikrostrukturellen Eigenschaften für die Verwendbarkeit der Substrate bedeutsam waren, mussten zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Applikation von Polyelektrolytschichten auch die Oberflächeneigenschaften der elektropolierten Substrate hinreichend bestimmt werden. Dazu wurden sowohl CLSM als auch AFM-

Messungen (am TMC) durchgeführt. Untersuchungen am konfokalen Mikroskop wurden vornehmlich zur Überprüfung der Oberflächenqualität in der zu beschichtenden Probenmesslänge verwendet. Hochauflösende AFM-Messungen im Kontakt-Modus wurden durchgeführt, um die Oberflächenbeschaffenheit nach der Präparation zu bestimmen.

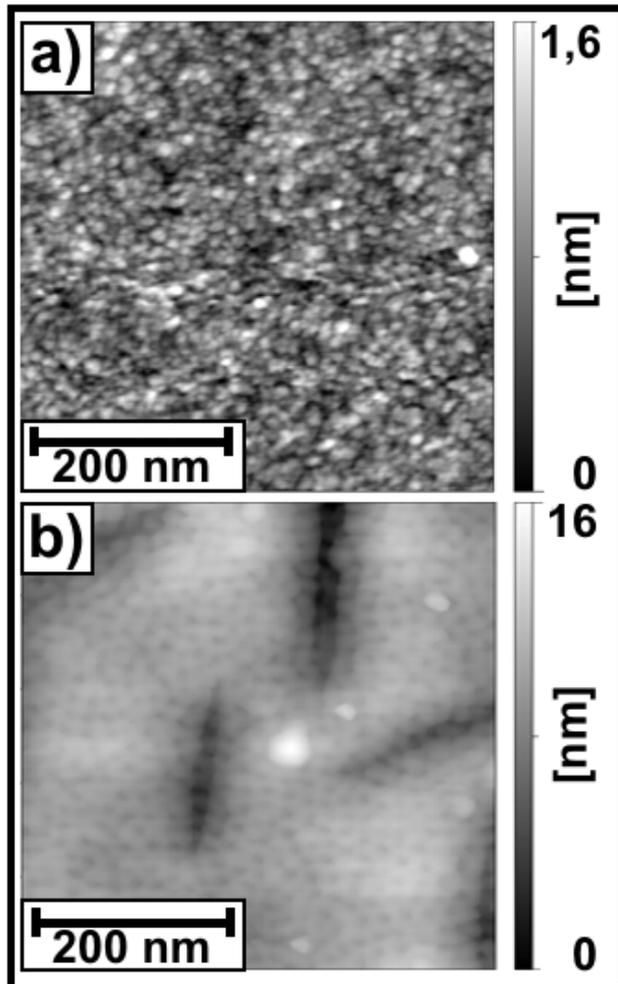


Abbildung 4.3: AFM-Messungen (Kontakt-Modus) von elektropolierten Substratoberflächen nach Auslagerung bei 623 K (a) und 823 K (b). Zur Darstellung flächiger Effekte an Ausscheidungen wurde für (b) eine zehnfach höhere vertikale Skalierung gewählt.

In Abbildung 4.3 sind AFM-Messungen von elektropolierten, $500 \times 500 \text{ nm}^2$ messenden Substratoberflächen dargestellt. Abhängig von der verwendeten Auslagerungstemperatur ergaben sich dabei abweichende Oberflächeneigenschaften. Nach Auslagerung bei 623 K (Abbildung 4.3 (a)) und anschließendem Elektropolieren wurde eine nanoporöse Substratoberfläche festgestellt [Max11], aus der sich eine quadratische Oberflächenrauheit (nach DIN

EN ISO 4287:2010-07) von $R_q = 1,7$ nm ermitteln ließ. Diese Nanoporigkeit der Oberfläche erwies sich als Optimum für die anschließende Schichtapplikation und wurde daher als Zielgröße der Oberflächenpräparation definiert. Eine ähnlich nanoporöse Struktur ($R_q = 1,5$ nm) konnte auch auf den bei 823 K ausgelagerten Substratoberflächen bestimmt werden. Diese ist durch die in Abbildung 4.3 gewählte Skalierung weniger ausgeprägt sichtbar. Durch die Darstellungsform werden allerdings flächige Vertiefungen erkennbar, die sich aufgrund der elliptischen Form und Größe als Ni_4Ti_3 Ausscheidungen identifizieren lassen. Offensichtlich werden die Ausscheidungen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung stärker von dem verwendeten Elektrolyten angegriffen und daher stärker abgetragen. Die Applikation der Schichten wurde aufgrund der ansonsten nanoporösen Beschaffenheit der Oberflächen aber nicht beeinträchtigt.

4.1.2 Pseudoelastizität

Zielgröße der durch Wärmebehandlung eingestellten Mikrostrukturen war eine ausreichende Pseudoelastizität der verwendeten viel- und einkristallinen Substrate. Die Untersuchung applizierter Polyelektrolytbeschichtungen bei hoher Zyklenzahl erfordert eine hohe Reversibilität der Phasenumwandlung, die maßgeblich von den Gleichgewichtstemperaturen des NiTi-Substrates und damit entsprechend der Clausius-Clapeyron Beziehung (vgl. Kapitel 2.1) von der Höhe der kritischen Umwandlungsspannungen abhängig ist. Pseudoelastizität wird nur bei Versuchstemperaturen oberhalb der Austenitfinishtemperatur A_f erreicht. Experimentell bedingt wurde die mechanische Belastung in der vorliegenden Arbeit bei Raumtemperatur (20 °C) aufgebracht. Um möglichst geringe Umwandlungsspannungen einzustellen und damit das Auftreten irreversibler Versetzungsbewegung zu minimieren, mussten die Gleichgewichtstemperaturen A_f bzw. M_s möglichst knapp unter 20 °C eingestellt werden. Gleichzeitig war der positive Einfluss der Ausscheidungsmorphologie auf die Stabilität der Pseudoelastizität zu berücksichtigen. Die durch Wärmebehandlung eingestellten Mikrostrukturen (Abbildung 4.1) wurden daher zunächst mittels Vierpunktmessung hinsichtlich der Gleichgewichtstemperaturen und anschließend durch zyklische Verformung auf die resultierenden pseudoelastischen Eigenschaften hin untersucht.

Die Ergebnisse der Vierpunktmessung an einkristallinen Substraten mit kleinen kohärenten (Auslagerungstemperatur 623 K) und großen inkohärenten (Auslagerungstemperatur 823 K) Ausscheidungen sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Zur Bestimmung der Änderung des Widerstandes bei variabler Temperatur wurden die Proben bei konstantem Messstrom zunächst auf etwa 80 °C geheizt und anschließend der Spannungsabfall während der Abkühlung auf etwa –100 °C und erneutem Aufheizen auf 80 °C gemessen. Die Änderung des spezifischen Widerstandes der NiTi FGL, die in Abbildung 4.4 als Änderung des Spannungsabfalles dargestellt ist, kann neben rein temperaturinduzierten Effekten auf kristallografische Eigenschaften während der Phasenumwandlung wie Orientierung und Dichte und Anordnung von Zwillingen zurückgeführt werden [DeA99]. Die Differenz hinsichtlich der absoluten Höhe des Spannungsabfalles kann mit dem unterschiedlichen Probenquerschnitt der zur Messung verwendeten Materialproben erklärt werden.

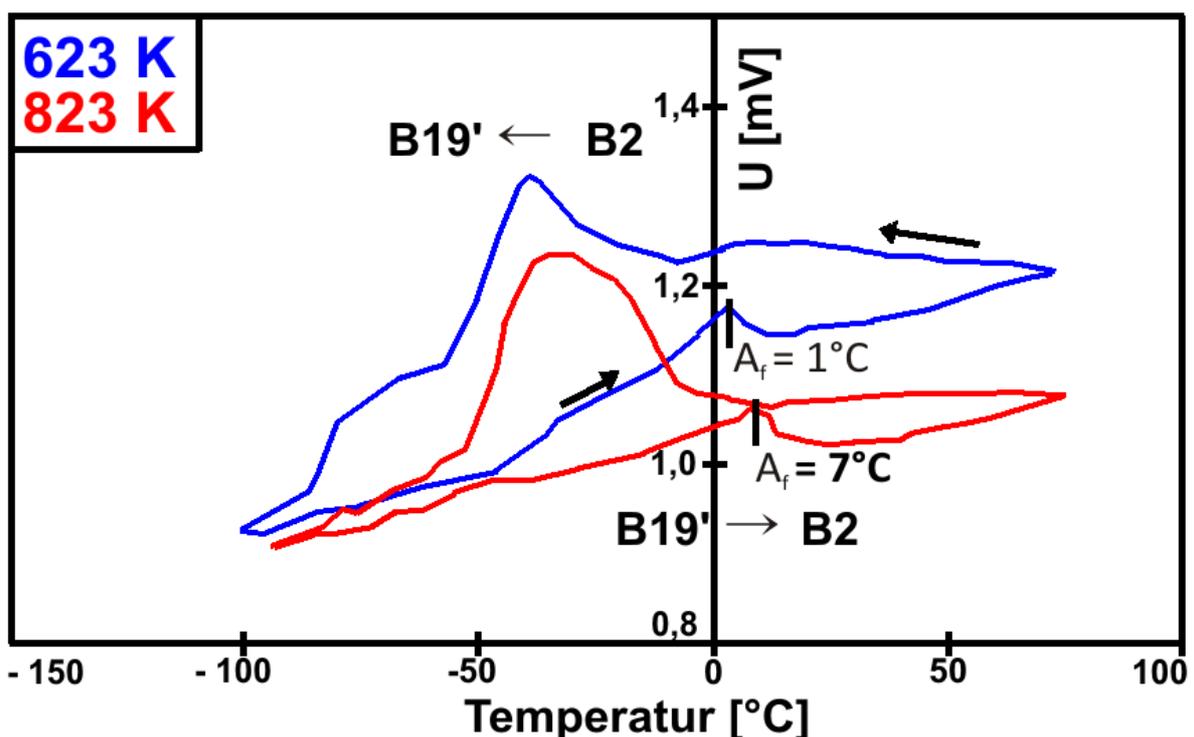


Abbildung 4.4: Spannungsabfall an einkristallinen 50.9 at-% Ni Substraten in Abhängigkeit von der Proben­temperatur. Aufgrund der unterschiedlichen Ausbildung der Ausscheidungen sind die Umwandlungstemperaturen für Substrate nach Auslagerung bei 823 K (rot) im Vergleich zur Auslagerung bei 623 K (blau) zu höheren Werten verschoben.

Entsprechend der Arbeit von Liu et al. [Liu97] können die Peaks den Umwandlungstemperaturen zugeordnet werden. Anhand der abgebildeten Kurven wird eine leichte Verschiebung des Umwandlungsverhaltens von Substraten mit großen Ausscheidungen hin zu höheren Temperaturen deutlich. Die Bestimmung der Umwandlungstemperatur für den Übergang B19' zu B2 zeigt, dass die Substrate bei 1 °C (623 K) bzw. 7 °C (823 K) in die Hochtemperaturphase transformieren. Pseudoelastisches Verhalten aufgrund von Versuchstemperaturen oberhalb der Austenitfinishtemperaturen war daher grundsätzlich sichergestellt. Eine entsprechende Verschiebung des B2 – B19' Überganges ist ebenfalls erkennbar, aufgrund der breiteren Ausprägung der Peaks aber weniger eindeutig quantifizierbar. Die Änderung des Umwandlungsverhaltens kann mit dem resultierenden Nickelgehalt in der Matrix nach der Ausscheidungswärmebehandlung [Fre10] erklärt werden. Bedingt durch die Absenkung des Matrix-Nickelgehaltes und dem Übergang von kohärenter zu inkohärenter Ausprägung der Ausscheidungen in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur wird das Umwandlungsverhalten sowohl der Hin- als auch der Rückumwandlung für größere Ausscheidungen zu höheren Temperaturen verschoben [Gal01]. Gemäß der Clausius-Clapeyron Gleichung (2.4) wird diese Verschiebung in einer deutlichen Absenkung der kritischen Spannungen zur spannungsinduzierten Phasenumwandlung sichtbar.

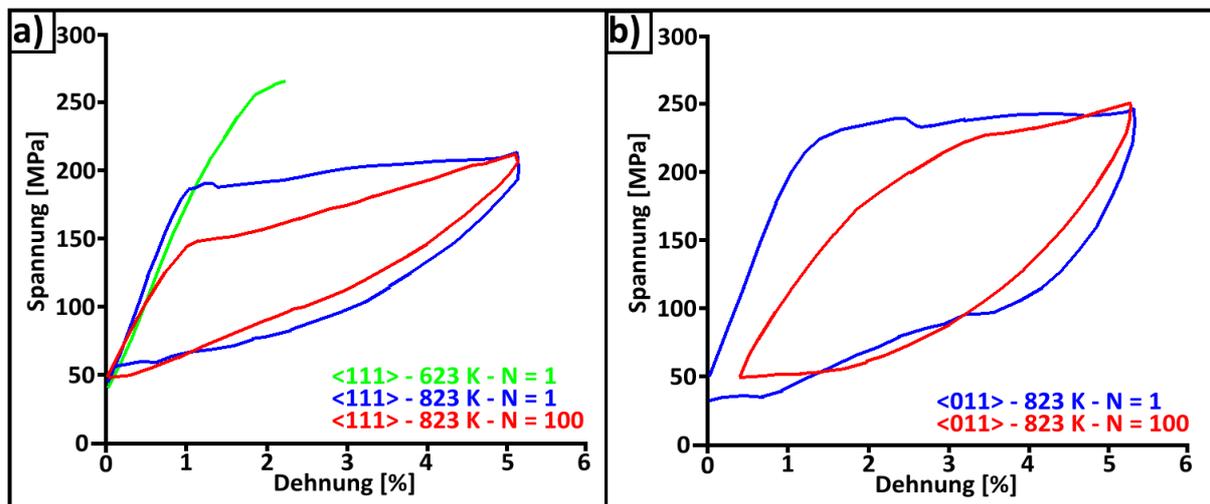


Abbildung 4.5: Pseudoelastische Eigenschaften einkristalliner [111] (a) und [101] orientierter (b) Zugproben nach Auslagerung bei 823 K während des ersten (blau) und hundertsten (rot) Belastungszyklus. Nach Auslagerung bei 623 K (grün) versagte die Probe bei höherer Spannung bei beginnender Phasenumwandlung.

Die pseudoelastischen Eigenschaften einkristalliner Substrate der verwendeten Orientierungen wurden im Zug-Druck Modul (vgl. Kapitel 3.2) ermittelt. Um während der anschließenden Untersuchungen beschichteter Substrate spannungsinduzierte Phasenumwandlungen im Bereich der Probenmitte sicherzustellen und gleichzeitig plastische Verformungen zu vermeiden, wurden maximale Dehnungen von 5 % gewählt. Abbildung 4.5 zeigt die Spannung-Dehnung-Charakteristiken [111] orientierter (a) und [101] orientierter (b) einkristalliner Zugproben. Erstmalige Verformung [111] orientierter einkristalliner Zugproben nach Auslagerung bei 623 K resultierte regelmäßig in einem vorzeitigem Bruch der Proben im Bereich der kritischen Umwandlungsspannung von etwa 250 MPa. Eine nachträgliche Untersuchung der Bruchflächen (Abbildung 4.6) offenbarte zahlreiche herstellungsbedingte Poren und Einschlüsse, die sich aufgrund der relativ hohen erforderlichen Umwandlungsspannungen versagenskritisch auswirkten.

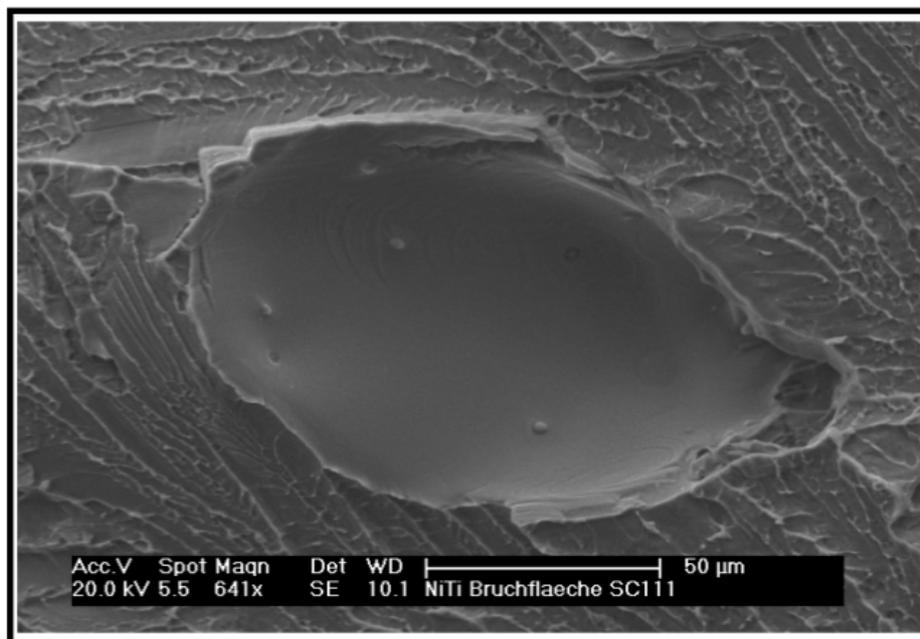


Abbildung 4.6: Pore in der Bruchfläche einer einkristallinen Zugprobe, die nach Auslagerung bei 623 K bei erstmaliger Belastung im Bereich der kritischen Umwandlungsspannung versagte.

Die ausscheidungsbedingte Erhöhung der Umwandlungstemperaturen resultierte erwartungsgemäß in einer Absenkung der kritischen Umwandlungsspannung. Bei 823 K ausgelagerte Substrate zeigten erstmalige spannungsinduzierte Phasenumwandlung bei etwa 190 MPa ($N = 1$). Die erzielte Absenkung der kritischen Umwandlungsspannungen entspricht unter Berücksichtigung eines Clausius-

Clapeyron Verhältnisses von $7,9 \text{ MPa} / ^\circ\text{C}$ [Liu99] einer Erhöhung der Umwandlungstemperaturen um $7,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und kann daher mit den Ergebnissen der Vierpunktmessung in gute Übereinstimmung gebracht werden. Die Verformung auf 5% erfolgte in einem ausgeprägten Spannungsplateau. Die Entlastung der Zugproben führte zur vollständigen Rückumwandlung in die Hochtemperaturphase. Um während der zyklischen Versuche ein Verrutschen der Proben in den Adaptionen (vgl. Abbildung 3.5) zu vermeiden, wurden die Proben nach erfolgter Rückumwandlung nicht bis unterhalb von 50 MPa entlastet. Zyklische Belastung ($N = 100$) der Proben veränderte die Spannung-Dehnung-Charakteristik des Substrates. Bedingt durch Restmartensit und Versetzungsgleiten und die damit einhergehenden Kohärenzspannungen sank die kritische makroskopische Umwandlungsspannung während der ersten 100 Zyklen um etwa 40 MPa ab. Die Verformung auf $\epsilon_{\max} = 5 \%$ erforderte weiterhin einen Spannungsanstieg auf 200 MPa . Obwohl die Reduzierung der kritischen Spannung stark lokalisiert auftretende Versetzungsbildung und Restmartensit vermuten lässt, waren die pseudoelastischen Dehnungen auf makroskopischer Ebene auch nach 100 Zyklen vollständig reversibel. Das verbesserte pseudoelastische Verhalten durch Auslagerung bei 823 K ermöglichte die Verwendung der Proben als Substrat für Polyelektrolytbeschichtungen im Rahmen dieser Arbeit, Lebensdauern von mehr als 200 Zyklen bei $\epsilon_{\max} = 5 \%$ wurden allerdings selten erreicht.

Aufgrund der kristallografisch bedingt höheren kritischen Umwandlungsspannungen der $[101]$ orientierten Einkristalle [Seh03] wurde auf eine Auslagerung bei 623 K verzichtet. Abbildung 4.5 (b) zeigt das pseudoelastische Verhalten nach Auslagerung bei 823 K für $N = 1$ und $N = 100$. Spannungsinduzierte Phasenumwandlung wurde bei erstmaliger Belastung bei etwa 220 MPa beobachtet, weitere Verformung auf 5% erfolgte in einem ausgeprägten Spannungsplateau. Während im ersten Belastungszyklus makroskopisch vollständige Reversibilität der pseudoelastischen Dehnung bei etwa 40 MPa beobachtet wurde, führten Restmartensit und Versetzungsgleiten nach 100 Zyklen zu einer makroskopischen Restdehnung von etwa $0,5 \%$. Diese kann mit den grundsätzlich höheren Spannungsniveaus im Vergleich zu $[111]$ orientierten Kristallen erklärt werden, die vermehrt zu Versetzungsbewegung führt. Mit der Restdehnung geht eine deutliche Absenkung der kritischen Umwandlungsspannungen einher, sodass eine eindeutige Identifizierung eines kritischen Spannungsniveaus nicht mehr möglich war.

Gleichzeitig nahm, wie auch bei der [111] Orientierung, die Differenz zwischen Hin- und Rückumwandlungsspannung ab. Insgesamt kann die Stabilität der pseudoelastischen Eigenschaften für beide Orientierungen aber als ausreichend für die vorgesehenen in-situ Versuche beschichteter Substrate eingestuft werden.

Die Spannung-Dehnung-Charakteristik vielkristalliner Substrate nach Auslagerung bei 623 K ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Spannungsinduzierte Phasenumwandlung kann bei einer kritischen Spannung von etwa 250 MPa beobachtet werden. Die kritische Spannung entspricht damit dem Wert [111] orientierter und bei 623 K ausgelagerter Proben (Abbildung 4.5), was auf einen makroskopisch geringen Einfluss der Korngrenzen auf die Umwandlungsspannungen schließen lässt und für stärker texturierte Proben schon früher experimentell bestätigt wurde [Gal00]. Im Gegensatz zu einkristallinen Proben wurde bei vielkristallinen Substraten kein Probenversagen während der einsetzenden Phasenumwandlung festgestellt. Das Fehlen von Poren und Einschlüssen und die Behinderung von Versetzungsgleiten an Korngrenzen könnten Gründe für die höhere Festigkeit sein. Makroskopische Verformung auf $\epsilon_{\max} = 5\%$ erfolgte auf einem Spannungsplateau, die Rückumwandlung in die Hochtemperaturphase war nach Entlastung auf 50 MPa makroskopisch vollständig abgeschlossen. Die im Vergleich zum einkristallinen Substrat größere Differenz zwischen Hin- und Rückumwandlungsspannung kann auf verstärkte Dissipation gespeicherter elastischer Verzerrungsenergie durch Interaktion der Phasengrenzen mit den Korngrenzen zurückgeführt werden. Zyklische Verformung bis $N = 100$ bestätigt die Stabilitätsverbesserung der pseudoelastischen Eigenschaften durch kleine kohärente Ausscheidungen [Gal02, Seh01]. Nach 100 Belastungszyklen sank die kritische Umwandlungsspannung zwar deutlich ab, makroskopisch irreversible Dehnungen resultierten aber trotz der relativ hohen Spannungen nicht. Besonders deutlich wird der stabilisierende Effekt der kohärenten Ausscheidungen durch weitere Belastungszyklen bis $N = 2000$. Im Gegensatz zu einkristallinen Proben war die Lebensdauer der vielkristallinen Substrate nicht nur deutlich erhöht, weitere Degradation der pseudoelastischen Charakteristika fand nach dem 100 Belastungszyklus nur in geringem Umfang statt.

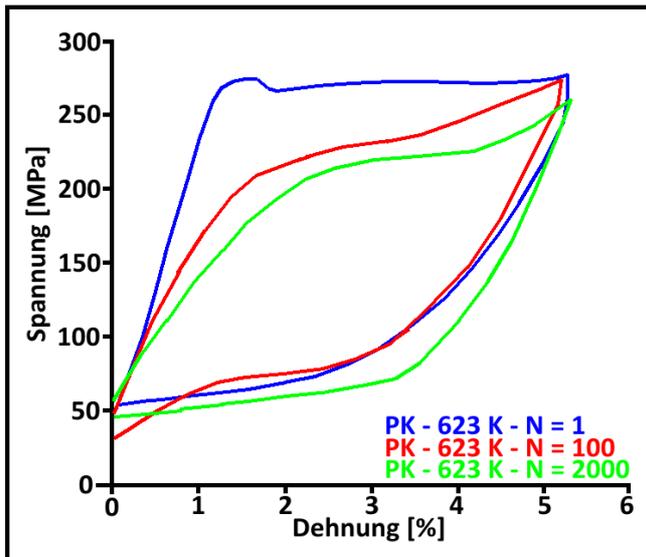


Abbildung 4.7: Spannung-Dehnung-Verhalten vielkristalliner Zugproben nach Auslagerung bei 623 K für $N = 1$ (blau), $N = 100$ (rot) und $N = 2000$ (grün).

Aufgrund des in Abbildung 4.5 und 4.7 dargestellten Spannung-Dehnung-Verhalten wurden einkristalline Substrate im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Minimierung der Spannungsniveaus ausschließlich bei 823 K ausgelagert, während vielkristalline Proben bei 623 K ausgelagert wurden. Die einstellbaren Substrateigenschaften ließen in der Folge zyklische Verformung applizierter Polyelektrolytschichten auf Einkristallen bis maximal $N = 100$ zu, während Vielkristalle bis $N = 2000$ verformt wurden.

4.1.3 Dehnungslokalisation

Das beschriebene makroskopische Spannung-Dehnung Verhalten viel- und einkristalliner Substrate ist hinsichtlich der reversiblen pseudoelastischen Dehnungen und der erreichten Spannungsniveaus relevant für biomedizinische Anwendungen (vgl. Kapitel 2.2) und liefert damit die Versuchsparameter für die mechanische Belastung beschichteter Proben. Aufgrund der bekannten Heterogenität der lokalen Dehnungen auf den Oberflächen von NiTi-FGL (vgl. Kapitel 2.2) war hinsichtlich der Defektbildung in applizierten Polyelektrolytfilmen eine Charakterisierung der lokalen Dehnungsverteilung während der pseudoelastischen Verformung der Substrate notwendig, um quantitative Aussagen über die lokal vorherrschenden Verformungen der Beschichtungen treffen zu können.

Lokale Dehnungsverteilungen wurden entsprechend Kapitel 3.2 durch DIC ermittelt. Um Zusammenhänge zwischen der Defektlokalisierung in den Polyelektrolytfilmen und Oberflächeneigenschaften herstellen zu können, wurden neben der absoluten Höhe und Verteilung der lokalen Dehnungen auch die Substratmikrostruktur per EBSD (bei vielkristallinen Substraten) sowie die Stabilität der Dehnungsmuster über mehrere Belastungszyklen betrachtet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Stabilität der Oberflächeneffekte ausschließlich für die deutlichen Änderungen des makroskopischen Spannung-Dehnung Verhaltens während der ersten 100 Belastungszyklen abgebildet, da weitere zyklische Verformung nur in einer geringen Änderung des makroskopischen Spannung-Dehnung Verhalten resultierte. Bei einkristallinen Substraten wäre eine solche Betrachtung aufgrund der geringeren ertragbaren Zyklenzahl ohnehin nicht möglich gewesen.

In Abbildung 4.8 ist die lokale Dehnungsverteilung auf einer einkristallinen Substratoberfläche bei einer makroskopischen Dehnung von 3 % dargestellt. Während der ersten pseudoelastischen Verformung des [111]-orientierten Substrates (Abbildung 4.8 (a)) sind ausgeprägte Dehnungsbänder in einem 60 °-Winkel zur Belastungsrichtung erkennbar, in denen maximale Dehnungswerte von ca. 6 % erreicht werden. Zwischen diesen Bändern, die einen durchschnittlichen Abstand von ca. 50 µm aufweisen, liegen Bereiche geringerer lokaler Dehnungen von ca. 2 – 3 %. Eine weitere pseudoelastische Verformung der Substrate auf 5 % makroskopische Dehnung führte zu einem leichten Anwachsen der Dehnungsbänder verbunden mit einer Erhöhung der lokalen Dehnung auf maximal 8 %. Die Dehnungswerte dazwischenliegender Bereiche erhöhten sich auf etwa 4 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind lokale Dehnungsverteilungen bei 5 % makroskopischer Dehnung hier nicht dargestellt, zumal keine wesentliche qualitative Abweichung der lokalen Dehnungsverteilung erkennbar war. Nach Entlastung der Probe wurden keine verbleibenden lokalen Dehnungen im beobachteten Oberflächenbereich detektiert.

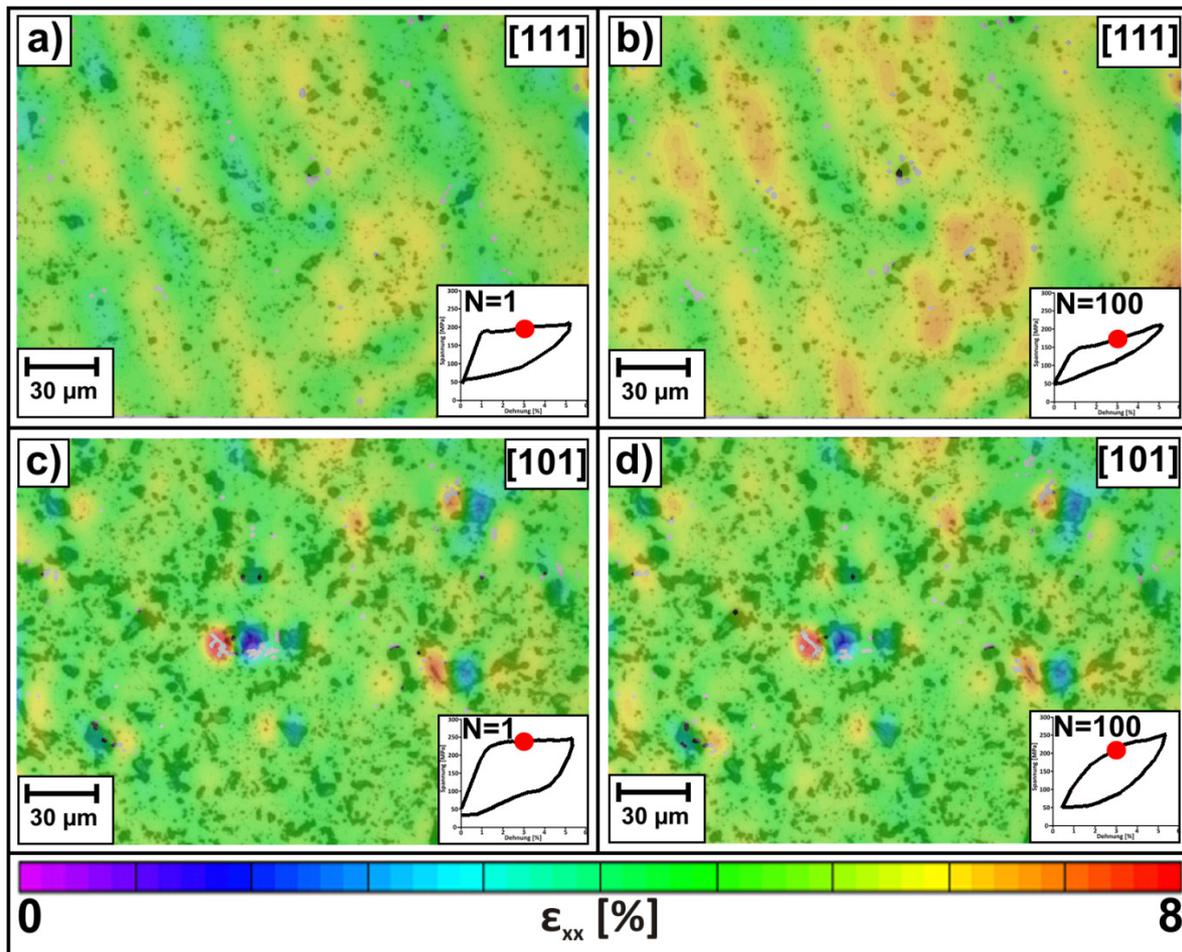


Abbildung 4.8: Lokale Dehnungsverteilung bei makroskopischer Dehnung von 3 % auf [111]-orientierten (a) + (b) und [101]-orientierten (c) + (d) einkristallinen NiTi-Substraten nach einem Belastungszyklus (a) + (c) und 100 Zyklen (b) + (d). Die errechneten lokalen Dehnungen in horizontaler Richtung (ϵ_{xx}) sind entsprechend der dargestellten Farbskala kodiert und halbtransparent auf ein CLSM-Bild der Substratoberfläche überlagert. Die Zugrichtung ist für alle Abbildungen horizontal.

Insgesamt kann die in Abbildung 4.8 (a) dargestellte Verteilung und Höhe der lokalen Dehnungen mit der in Kapitel 2.2 beschriebenen Theorie zum Phasenumwandlungsverhalten erklärt werden. Bei Erreichen einer kritischen Spannung bilden sich zahlreiche Martensitdomänen der gleichen Variante in Bereichen mit erhöhter interner Spannung, so z.B. an Poren, Ausscheidungen usw.. Die Martensitdomänen weisen für [111]-orientierte NiTi-Kristalle typische Umwandlungsdehnungen (ohne Entzwilligung) von ca. 6 % auf [Seh03], während die lokalen Dehnungen der zwischenliegenden Bereiche auf vereinzelte Martensitbildung schließen lassen, da die errechneten Werte von 2 - 3 % für eine rein

elastische Deformation der B2-Matrix deutlich zu hoch sind. Weitere makroskopische Verformung führt zum Wachstum der Martensitvarianten, der Anstieg der Dehnungswerte innerhalb der Bänder kann auf Entzwillung zurückgeführt werden. Die für [111]-Orientierungen erreichbaren Dehnungswerte im entzwilligten Zustand von ca. 10 % [Seh03] werden bei 5 % makroskopischer Dehnung nicht erreicht, was auf einen nicht abgeschlossenen Entzwilligungsprozess schließen lässt.

Nach 100 Belastungszyklen (Abbildung 4.8 (b)) ist ein leicht verändertes Dehnungsmuster erkennbar. Die Martensitvarianten bilden sich in denselben Bereichen wie im ersten Belastungszyklus aus. Diese Beobachtung ist hinsichtlich der Schädigungsentwicklung in applizierten Schichten deshalb von großer Bedeutung, weil erhöhte lokale Dehnungen während zyklischer Belastung wiederholt in denselben Oberflächenbereichen auftreten. Dieser Effekt kann, wie auch die erstmalige Ausbildung der Martensitvarianten, durch präferierte Martensitentstehungsorte im Bereich erhöhter lokaler interner Spannungen an Poren usw. erklärt werden [Tir08]. Zusätzlich können die Ausbildungsorte durch Versetzungsbildung oder Restmartensit im Bereich der Phasengrenzen weiter „stabilisiert“ worden sein. Lokale Restdehnungen, die auf solche Effekte schließen lassen würden, wurden mit dem verwendeten DIC-System allerdings nicht detektiert. Im Vergleich zum ersten Belastungszyklus sind nach 100 Zyklen leicht erhöhte Dehnungswerte innerhalb der Dehnungsbänder erkennbar. Es ist nicht auszuschließen, dass dieser Effekt durch eine leichte Abweichung der makroskopischen Dehnungen, bei denen die beiden DIC-Messungen in Abbildung 4.8 (a) und (b) durchgeführt wurden, entstanden ist und muss daher nicht im Werkstoffverhalten begründet sein.

Die lokale Dehnungsverteilung auf [101]-orientierten Einkristallen weist ebenfalls eine ausgeprägte Heterogenität auf. Bei erstmaliger Belastung auf 3 % makroskopischer Dehnung (Abbildung 4.8 (c)) kann ein ähnliches Dehnungsmuster wie bei der [111]-Orientierung, bestehend aus Bändern von maximal 6 % und zwischenliegenden Bereichen von ca. 2 – 3 % lokaler Dehnung beobachtet werden. Im Vergleich zum [111]-orientierten Kristall sind die Dehnungsbänder allerdings undeutlicher, was eine abweichende Martensitausbildung vermuten lässt. Nach 100 Belastungszyklen (Abbildung 4.8 (d)) ist das Dehnungsmuster fast unverändert. Auch in [101]-orientierten Kristallen entstehen Martensitvarianten wiederholt an den gleichen präferierten Entstehungsorten. Absolut höhere Dehnungswerte wie in Abbildung 4.8

(b) konnten nicht festgestellt werden. Die stark lokalisierten Dehnungsmaxima mit benachbarten Dehnungsminima in Abbildung 4.8 (c) und (d) können auf eine Fehlkorrelation der DIC-Software zurückgeführt werden. Indiz dafür sind auch die grauen „Flecken“ in diesen Bereichen, in der die Software keine ausreichend valide Korrelation durchführen konnte.

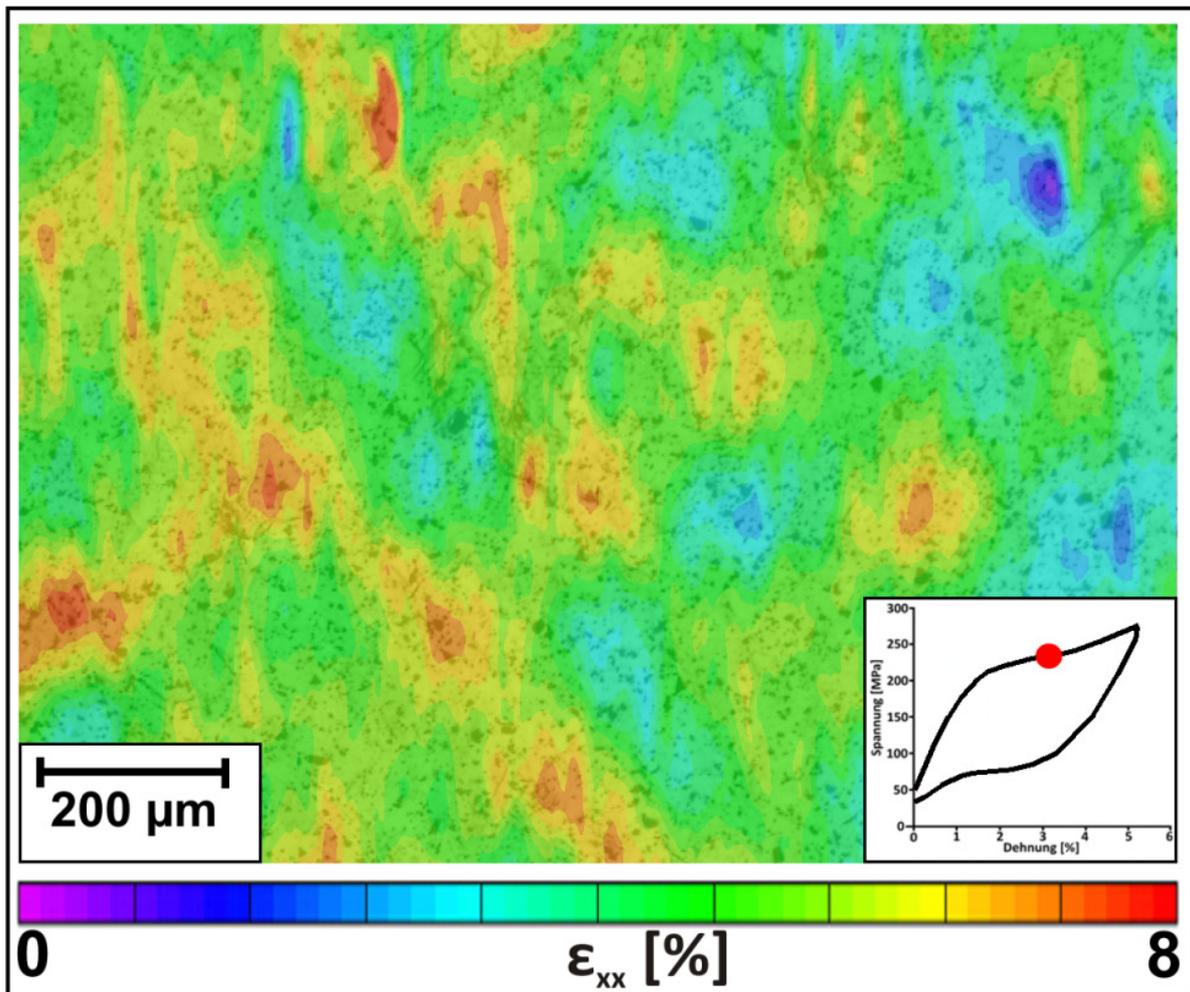


Abbildung 4.9: Lokale Dehnungsverteilung bei makroskopischer Dehnung von 3 % auf vielkristallem Substrat nach 100 Zyklen [Lac10]. Die errechneten lokalen Dehnungen in horizontaler Richtung (ϵ_{xx}) sind entsprechend der dargestellten Farbskala kodiert und halbtransparent auf ein lichtmikroskopisches Bild der Substratoberfläche überlagert. Die Zugrichtung liegt horizontal.

In Abbildung 4.9 ist die mesoskopische lokale Dehnungsverteilung auf einem Vielkristall dargestellt. Wie in vorhergehenden Arbeiten beschrieben [Bri04, Dal07, Sch04, Sha97, Sit05] bilden sich auf mesoskopischer Ebene, bedingt durch Interaktion zwischen einzelnen Körnern, Dehnungsbänder aus. Innerhalb der Bänder

werden bei $\varepsilon = 3\%$ maximale Dehnungswerte von ca. 6% erreicht. Im Gegensatz zu den einkristallinen Substraten liegen die Bandstrukturen bei vielkristallinen Substraten in gekreuzten Bändern vor, die jeweils einen Winkel von ca. 50° relativ zur Belastungsrichtung aufweisen. Darüber hinaus sind die Abstände zwischen den Dehnungsbändern mit etwa $200\ \mu\text{m}$ deutlich größer als in Abbildung 4.8 für das einkristalline Substrat gezeigt. Die Dehnungsbänder sind im Vergleich zum einkristallinen Substrat weniger scharf in den Übergängen zwischen hohen und niedrigen lokalen Dehnungen, sondern können als „fleckig“ beschrieben werden. Diese Struktur kann durch eine höherauflösende Betrachtung der Dehnungsverteilung, die in Abbildung 4.10 dargestellt ist, erklärt werden.

Bedingt durch ein extrem feines Speckle-Muster konnten lokale Dehnungen mit hoher Auflösung erfasst werden. Um eine Korrelation zwischen Mikrostruktur und Dehnungsverteilung zu ermöglichen, wurden die mittels EBSD bestimmten Korngrenzen überlagert. Anhand Abbildung 4.10 (a) wird zunächst deutlich, dass innerhalb einzelner Körner zumeist ähnlich Dehnungszustände vorherrschen. Dies kann mit der Phasenumwandlungsanisotropie (vgl. Kapitel 2.1) erklärt werden. Im Gegensatz zur mesoskopischen Betrachtung können durch hochauflösende DIC-Analysen ausgeprägte Dehnungslokalisation und Dehnungsgradienten im Bereich der Kornübergänge detektiert werden. Diese lokalen Dehnungseffekte, die teilweise Dehnungsmaxima von etwa 8% aufweisen, deuten auf die Interaktion zwischen Körnern unterschiedlicher kristallografischer Orientierung während der pseudoelastischen Umwandlung hin. Abbildung 4.10 (b) macht außerdem die Stabilität der lokalen Dehnungsverteilung auf vielkristallinem Substrat deutlich. Nach 100 Belastungszyklen ist das Dehnungsmuster inklusive der Lokalisation im Bereich der Kornübergänge nahezu unverändert.

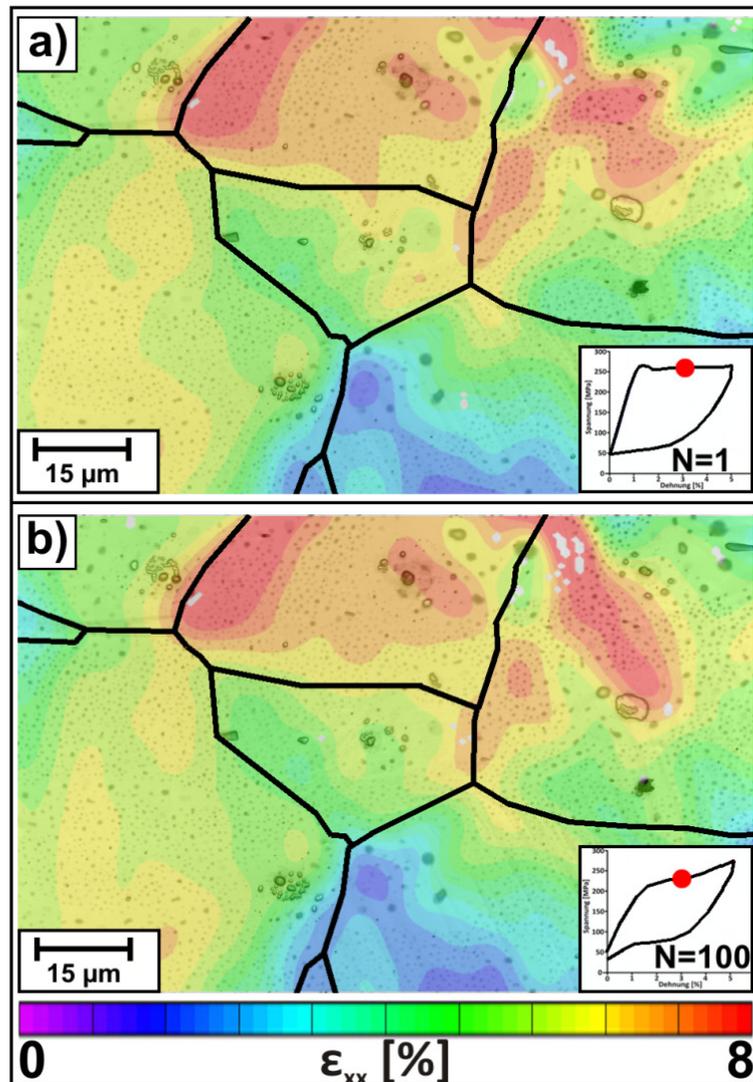


Abbildung 4.10: Hochaufgelöste lokale Dehnungsverteilung bei makroskopischer Dehnung von 3% auf vielkristallinem Substrat im ersten Belastungszyklus (a) und nach 100 Zyklen (b). Die errechneten lokalen Dehnungen in horizontaler Richtung (ϵ_{xx}) sind entsprechend der dargestellten Farbskala kodiert und halbtransparent auf ein CLSM-Bild der Substratoberfläche überlagert. Die Zugrichtung liegt horizontal.

Sowohl auf einkristallinen wie auch auf vielkristallinen Substraten konnte eine heterogene Dehnungsverteilung während der pseudoelastischen Phasenumwandlung festgestellt werden. Beide Substrattypen bildeten dabei ausgeprägte Dehnungsbänder aus. Während die Dehnungslokalisation bei einkristallinen Proben ausschließlich innerhalb der Dehnungsbänder stattfand, konnte bei Vielkristallen Dehnungslokalisation im Bereich der Kornübergänge detektiert werden. Die nachweisliche Stabilität der beschriebenen Effekte infolge zyklischer Beanspruchung unterstreicht, dass die Dehnungslokalisation auf den

verwendeten Substratoberflächen eine unbedingt zu berücksichtigende Größe bei der zu untersuchenden Defektbildung und –Lokalisation in applizierten Polyelektrolytschichten darstellt.

4.1.4 Topografieausbildung an Korn- und Phasengrenzen

Während der in-situ Untersuchungen an elektroplattierten und pseudoelastisch deformierten Substratoberflächen konnten deutliche Topografieänderungen festgestellt werden. Während auf vielkristallinen Substraten optisch Veränderungen insbesondere im Bereich der Korngrenzen deutlich wurden, waren die Topografien auf einkristallinen Substraten entlang vermuteter Martensitdomänen erkennbar. Nach Entlastung der Proben waren in beiden Fällen optisch keine verbleibenden Topografien sichtbar.

Topografieausbildung resultierend aus der phasenumwandlungsbedingten Scherbewegung des Gitters (vgl. Abbildung 2.4) ist in der Literatur für FGLs bereits häufig dokumentiert worden [For04, Fen08, Liu99b, Liu02, Z. Yan95]. Auch auf vielkristallinem 50,7 at-% NiTi sind Topografiemessungen mittels in-situ CLSM durchgeführt worden [Heß08]. Die Relevanz der Topografieausbildung während der pseudoelastischen Verformung für applizierte Beschichtungen ist bisher aber noch nicht systematisch untersucht worden. Es kann vermutet werden, dass durch das „Aufrauen“ der Oberfläche bei gleichzeitiger makroskopischer Dehnung der Probe eine zusätzliche Verlängerung des Oberflächenreliefs entsteht. Da aus der Arbeit von Feng und Sun [Fen08] bekannt ist, dass die Topografieentwicklung auch bei zyklischer pseudoelastischer Verformung stabil ist, könnten durch Topografieentwicklung während der zyklischen Belastung wiederholt stark lokalisierte Dehnungen in den applizierten Polyelektrolytschichten resultieren, die mittels DIC-Analyse nicht auflösbar sind. Für die Bewertung der im Anwendungsfall zu ertragende Verformung der Polyelektrolytschichten ist daher zusätzlich eine intensive Untersuchung der Topografieentwicklung an Korn- und Phasengrenzen der verwendeten Substrate während der Hin- und Rückumwandlung sowie eine Quantifizierung der resultierenden topografieinduzierten Dehnungen notwendig. Um prinzipielle Unterschiede zwischen verschiedenen kristallografischen Orientierungen bzw. zwischen vielkristallinen Proben und Einkristallen aufzeigen zu können, sind für alle verwendeten Substrattypen im Folgenden die Oberflächentopografien für die

makroskopischen Dehnungen während der Hin- und Rückumwandlung abgebildet, bei denen maximale Topografieunterschiede sichtbar waren.

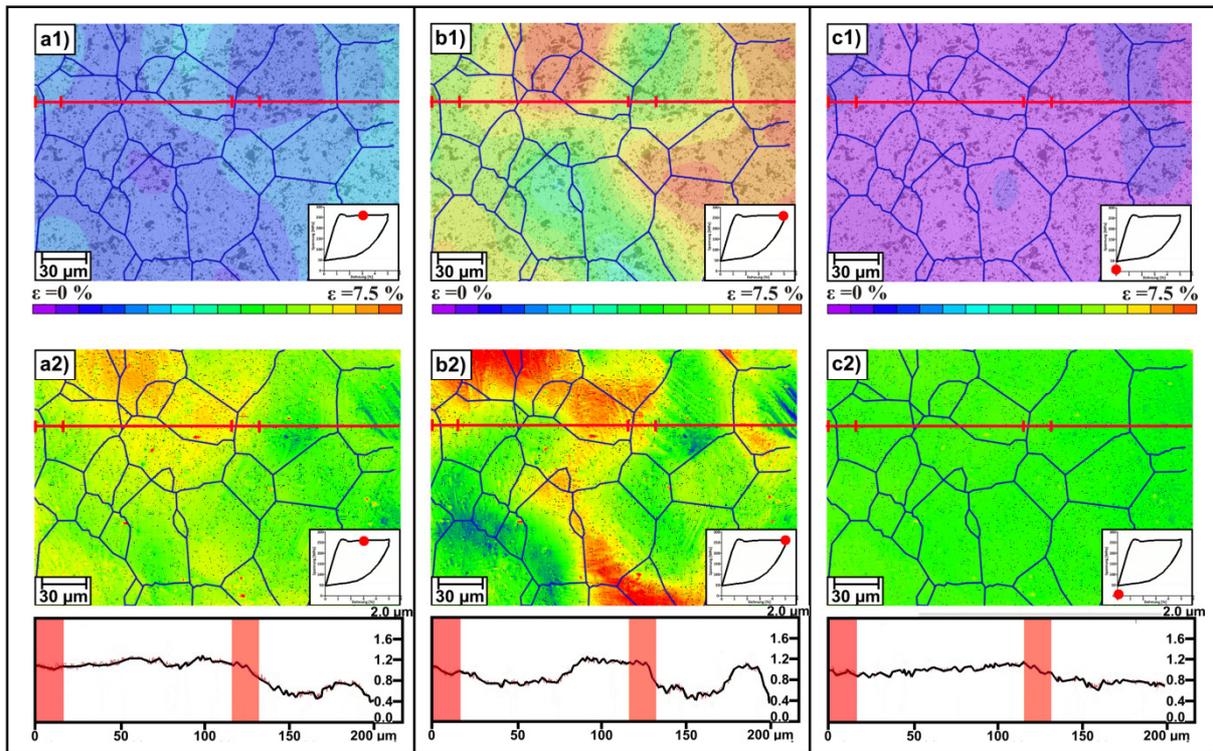


Abbildung 4.11: Lokale Dehnungsverteilung, Oberflächentopografie und überlagerte Korngrenzen bei makroskopischen Dehnungen von $\varepsilon = 3,5\%$ (a), 5% (b) und 0% nach Entlastung (c) auf vielkristallinem Substrat [Lac11b]. Die errechneten lokalen Dehnungen in horizontaler Richtung (ε_{xx}) sind entsprechend der dargestellten Farbskala kodiert und halbtransparent auf ein CLSM-Bild der Substratoberfläche überlagert. Die dargestellten Höhenprofile entsprechen Messungen entlang der roten Linien in den Bildern (a1) – (c2). Die rot-unterlegten Bereiche des Höhenprofils wurden für die Berechnung der topografieinduzierten Dehnungen entsprechend Abbildung 4.17 verwendet. Die Zugrichtung liegt horizontal.

Durch den in der vorliegenden Arbeit verwendeten in-situ Versuchsaufbau als Kombination aus Zug-Druckmodul und CLSM konnten Aufnahmen von Oberflächentopografien bei gleichzeitiger Verwendung der CLSM-Bilder für die DIC-Auswertung erstellt werden. Diese Technik erlaubte die Bestimmung lokaler Dehnungsverteilungen und Oberflächentopografien an der gleichen Stelle der Probenoberfläche im gleichen Belastungszustand und damit die Korrelation von lokalen Dehnungs- und Topografieentwicklungen. Durch vorherige EBSD-Analyse war zusätzlich eine Korrelation der Oberflächenveränderungen mit den

mikrostrukturellen Substrateigenschaften möglich. Abbildung 4.11 stellt diese Zusammenhänge für vielkristallines Substrat bei makroskopischen Dehnungsniveaus von $\epsilon = 3,5\%$ (a), 5% (b) und 0% nach Entlastung (c) dar. Neben der Dehnungs- und Topografieentwicklung sind Höhenprofile entlang der roten Linien in Abbildung 4.11 (a1) – (c2) angegeben. Bei $\epsilon = 3,5\%$ ist eine heterogene Dehnungsverteilung erkennbar. Die Dehnungsmaxima sind mit ca. 3% deutlich geringer als bei gleicher makroskopischer Dehnung in Abbildung 4.9. Erst bei weiterer makroskopischer Verformung auf $\epsilon = 5\%$ nähert sich die lokale Dehnung hinsichtlich der erreichten Werte denen in Abbildung 4.9 an. Dies verdeutlicht, dass für die orts aufgelöste Bewertung der Verformbarkeit und der Defektbildung in applizierten Polyelektrolytfilmen makroskopische Dehnungen wenig Aussagekraft besitzen, sondern immer auch die vorherrschenden lokalen Oberflächeneffekte bestimmt werden müssen. Das bei $\epsilon = 3,5\%$ erkennbare Dehnungsmuster führt bei höherer Verformung zwar zu höheren Dehnungsmaxima, ändert sich aber hinsichtlich der Dehnungsverteilung nicht substanziell. Abhängig von ihrer kristallografischen Orientierung transformieren Körner unterschiedlich stark, was, wie bereits in Abbildung 4.10 dargestellt ist, zu maximalen Dehnungen und Dehnungsgradienten im Bereich der Korngrenzen führt. Nach der Entlastung auf $\epsilon = 0\%$ verbleibt eine vernachlässigbare lokale Restdehnung.

Analog zur lokalen Dehnungsentwicklung ist bei $\epsilon = 3,5\%$ bereits eine heterogene Topografieausbildung erkennbar (Abbildung 4.11 (a2)), die sich bei weiterer Verformung auf $\epsilon = 5\%$ deutlicher ausbildet. Durch Entlastung auf $\epsilon = 0\%$ (Abbildung 4.11 (c2)) wird die Reversibilität der Topografieentwicklung auf NiTi-FGL deutlich. Der Vergleich der lokalen Dehnungs- und Topografieentwicklung in Abbildung 4.11 stellt einen deutlichen Zusammenhang zwischen lateraler Dehnung und vertikaler Oberflächenentwicklung heraus. Bereiche hoher lokaler Dehnungen, in denen hohe Umwandlungsaktivität unterstellt werden kann, scheinen in die Projektionsebene zu "sinken" während wenig transformierte Bereiche auf höherem topografischem Niveau verbleiben. Diese Beobachtung kann mit Querkontraktion, hervorgerufen durch die laterale Dehnung, erklärt werden, die abhängig von der kristallografischen Orientierung bzw. Umwandlungsaktivität der Körner ist. Zusätzliche Korrelation der Oberflächentopografie mit der Mikrostruktur verdeutlicht, dass ausgeprägte Topografieunterschiede im Bereich der Korngrenzen und damit gleichzeitig im Bereich hoher lokaler Dehnungsgradienten liegen. Diese

Beobachtung ist konsistent mit der vermuteten Topografieentwicklung durch umwandlungsabhängige Querkontraktion. Der Einfluss des Spannungstransfers zwischen Körnern auf die Topografieausbildung wird in Kapitel 5 ausführlicher diskutiert.

Die Topografieentwicklung entlang der Korngrenzen wird anhand der Höhenprofile in Abbildung 4.11 verdeutlicht. Während der makroskopischen Verformung auf $\varepsilon = 5\%$ entsteht im Bereich der rechten, rotunterlegten Korngrenze ein Topografieunterschied von ca. 500 nm, der nach Entlastung überwiegend reversibel ist. Eine solch ausgeprägte Entwicklung ist allerdings nur an Korngrenzen zwischen gering und stark verformten Körnern zu beobachten, wie die relativ geringe Topografieausbildung der linken rotunterlegten Korngrenze in Abbildung 4.11 veranschaulicht. Damit verdeutlicht Abbildung 4.11 die vorwiegend durch anisotropes Umwandlungsverhalten auftretende Bandbreite zwischen minimalen und maximalen Topografieentwicklungen an Korngrenzen.

Aufgrund einer deutlich geringer ausfallenden Topografieausbildung während der pseudoelastischen Verformung bedürfen Untersuchungen innerhalb der Körner einer höheren Auflösung. Entsprechende Aufnahmen sind für [111]- bzw. [101]-orientierte Körner in Abbildung 4.12 und 4.13 dargestellt. Diese Kornorientierungen wurden für die Untersuchung ausgewählt, um einerseits eventuelle Einflüsse der Kornorientierung auf Topografieentwicklungen untersuchen zu können und gleichzeitig eine Vergleichbarkeit mit einkristallinem Substrat sicherzustellen um damit den Einfluss der Korngröße untersuchen zu können. Zudem wurde bei der Auswahl der untersuchten Probenbereiche darauf geachtet, dass während der makroskopischen Deformation auf $\varepsilon = 5\%$ deutliche Umwandlungsaktivität zu beobachten war. Um eine Topografieanalyse entlang dabei entstehender Phasengrenzen durchführen zu können, wurde ein Extremzustand betrachtet. Zudem sollten ausgeprägte Topografieentwicklungen an Korngrenzen vermieden werden, um grundlegende Aussagen zu den Vorgängen innerhalb der Körner treffen zu können.

Die durch Phasenumwandlung induzierte Topografieausbildung in einem [111]-orientierten Korn bei $\varepsilon = 4\%$ (Austenit - Martensitumwandlung), $\varepsilon = 5\%$, $\varepsilon = 2,5\%$ (Martensit – Austenitumwandlung) und $\varepsilon = 0\%$ ist in Abbildung 4.12 abgebildet. Die gewählte Farbskalierung entspricht nicht der in Abbildung 4.11 verwendeten Skalierung, sondern ist deutlich feiner gewählt, um auch geringe Höhenunterschiede

darstellen zu können. Da die Skalierung für jedes Bild optimiert wurde, sind die Farbskalierungen zwischen den Bildern nicht direkt vergleichbar, relative Veränderungen zwischen den Aufnahmen bei unterschiedlichen makroskopischen Dehnungen also nicht berücksichtigt. Dagegen ist die Skalierung der Höhenprofile entlang der roten Linien aus Gründen der Vergleichbarkeit analog zur Skalierung in Abbildung 4.11 gewählt. Maximale Topografieunterschiede wurden in den rot-unterlegten Bereichen der Höhenprofile gemessen. Um den Einfluss von Korngrenzeneffekten, wie in Abbildung 4.11 dargestellt, zu minimieren, wurden die Messbereiche mindestens $20\ \mu\text{m}$ von Korngrenzen entfernt gewählt.

Bei $\varepsilon = 4\%$ während der Hinumwandlung (Abbildung 4.12 (a)) ist eine leichte Aufrauung erkennbar, die aufgrund ihrer Form und Ausrichtung als Martensitdomänen in der [111]-orientierten B2-Matrix identifiziert werden können. Bei $\varepsilon = 5\%$ in Abbildung 4.12 (b) ist die B2-Matrix vermutlich bereits größtenteils in B19'-Martensit umgewandelt. Im betrachteten Bereich ist innerhalb des Kornes weniger Topografie zu erkennen als bei einer makroskopischen Dehnung von $\varepsilon = 4\%$, was einen möglichen Einfluss der Grenzen zwischen B2 und B19'-Struktur vermuten lässt (vgl. Abbildung 2.4). Die prägnantere Topografieausbildung im Bereich der rechten Korngrenze bei $\varepsilon = 5\%$ wird wegen des vermuteten Einflusses der Korngrenzen nicht berücksichtigt. Die Topografieausbildung während der Rückumwandlung bei $\varepsilon = 2,5\%$ ist ähnlich der Höhenunterschiede während der Hinumwandlung. Allerdings sind die Martensitvarianten aufgrund der unterschiedlichen Farbskalierung in Abbildung 4.12 (c) weniger deutlich erkennbar. Nach Entlastung auf $\varepsilon = 0\%$ ist die Aufrauung innerhalb des Kornes sowie entlang der Korngrenze vollständig verschwunden.

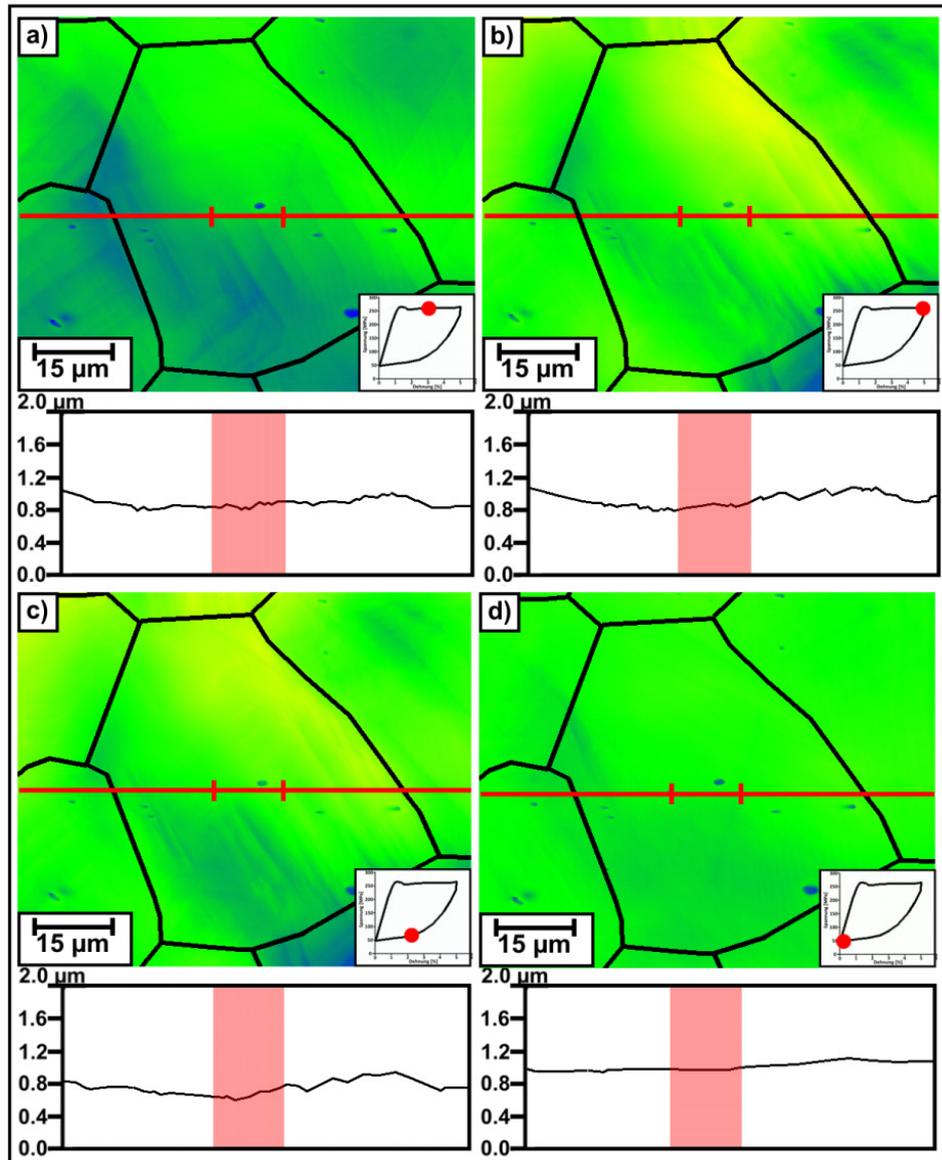


Abbildung 4.12 Lokale Oberflächentopografie und überlagerte Korngrenzen bei makroskopischen Dehnungen von $\epsilon = 4\%$ (Hinsumwandlung) (a), 5% (b), $2,5\%$ (Rückumwandlung) (c) und 0% nach Entlastung (d) auf einem $[111]$ -orientierten Korn. Die dargestellten Höhenprofile entsprechen Messungen entlang der roten Linien in den Bildern (a) – (d). Die rot-unterlegten Bereiche des Höhenprofils wurden für die Berechnung der topografieinduzierten Dehnungen entsprechend Abbildung 4.17 verwendet. Die Zugrichtung liegt horizontal.

Die Ausbildung der Topografie innerhalb eines $[101]$ -orientierten Kornes zeigt während der makroskopischen Verformung der Probe eine im Vergleich zur $[111]$ -Orientierung abweichende Ausprägung. In Abbildung 4.13 (a) und (b) sind die Oberflächentopografien bei $\epsilon = 3,5\%$ während der Hin- bzw. $\epsilon = 3\%$ während der

Rückumwandlung abgebildet. Da bei $\epsilon = 5\%$ analog zu Abbildung 4.12 weniger Topografie als während der Hinumwandlung und nach Entlastung vollständige Reversibilität der Effekte festgestellt wurde, sind diese Aufnahmen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Bereits während der Hinumwandlung sind Höhenunterschiede entlang der sich bildenden Martensitdomänen sichtbar. Bei der Rückumwandlung sind die Topografieunterschiede mit ca. 200 nm im betrachteten Profil noch ausgeprägter, allerdings deutlich geringer als bei maximalen Aufrauungen an Korngrenzen (vgl. Abbildung 4.11). Die Verteilung der Topografieausbildung lässt im Gegensatz zur [111]-Orientierung die Bildung von Martensitvarianten unterschiedlicher Orientierungen vermuten.

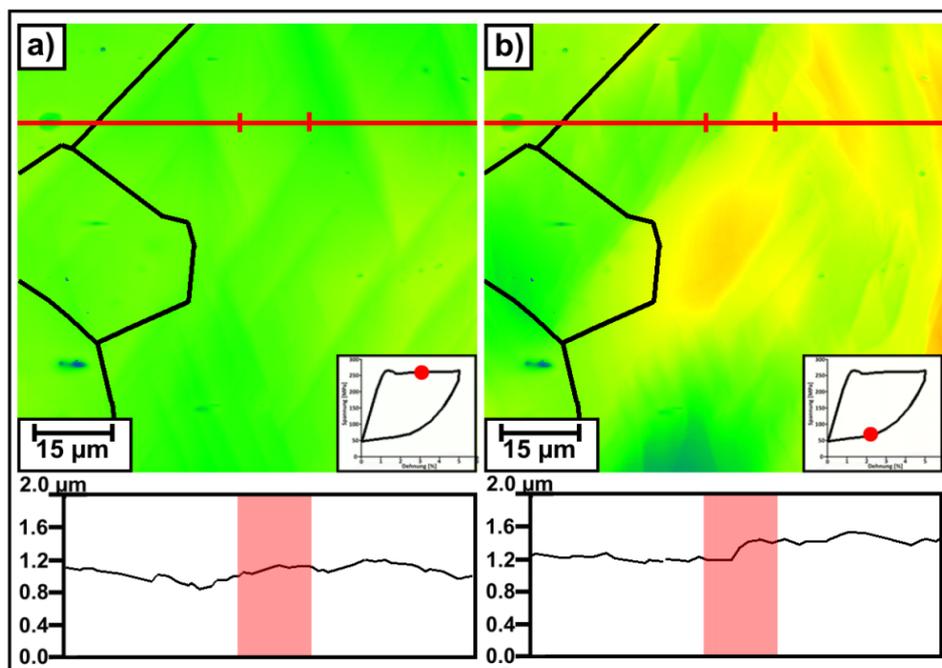


Abbildung 4.13: Lokale Oberflächentopografie und überlagerte Korngrenzen bei makroskopischen Dehnungen von $\epsilon = 3,5\%$ (Hinumwandlung) (a) und 3% (Rückumwandlung) (b) auf einem [101]-orientierten Korn. Die dargestellten Höhenprofile entsprechen Messungen entlang der roten Linien in den Bildern (a) – (b). Die rot-unterlegten Bereiche des Höhenprofils wurden für die Berechnung der topografieinduzierten Dehnungen entsprechend Abbildung 4.17 verwendet. Die Zugrichtung liegt horizontal.

Auf einkristallinem Substrat wurden während der Hin- und Rückumwandlung ebenfalls Topografiemessungen durchgeführt, die in Abbildung 4.14 für [111]-orientierte und in Abbildung 4.15 für [101]-orientierte Proben aufgeführt sind.

Die in Abbildung 4.14 und 4.15 abgebildeten Topografieverteilerungen wurden innerhalb derselben Oberflächenbereiche wie die lokalen Dehnungen gemessen, vgl. Abbildung 4.8. Der Vergleich der lokalen Dehnungsverteilung und der Aufrauung des [111]-orientierten Substrates während der Hinumwandlung macht deutlich, dass maximale Topografieunterschiede in den Übergangsbereichen zwischen hohen und geringen lokalen Dehnungen, also vermutlich entlang der B2 – B19' Phasengrenzen entstehen. Eine halbtransparente Überlagerung der Abbildungen 4.8 und 4.14 (aufgenommen bei gleicher makroskopischer Dehnung) mittels der Software Corel PHOTO-PAINT X3 konnte diesen Zusammenhang bestätigen. Die maximalen Topografieunterschiede sind mit 500 nm deutlicher ausgeprägt als entlang der Phasengrenzen auf dem vielkristallinen Substrat und damit ähnlich der maximalen Aufrauungen im Bereich der Korngrenzen.

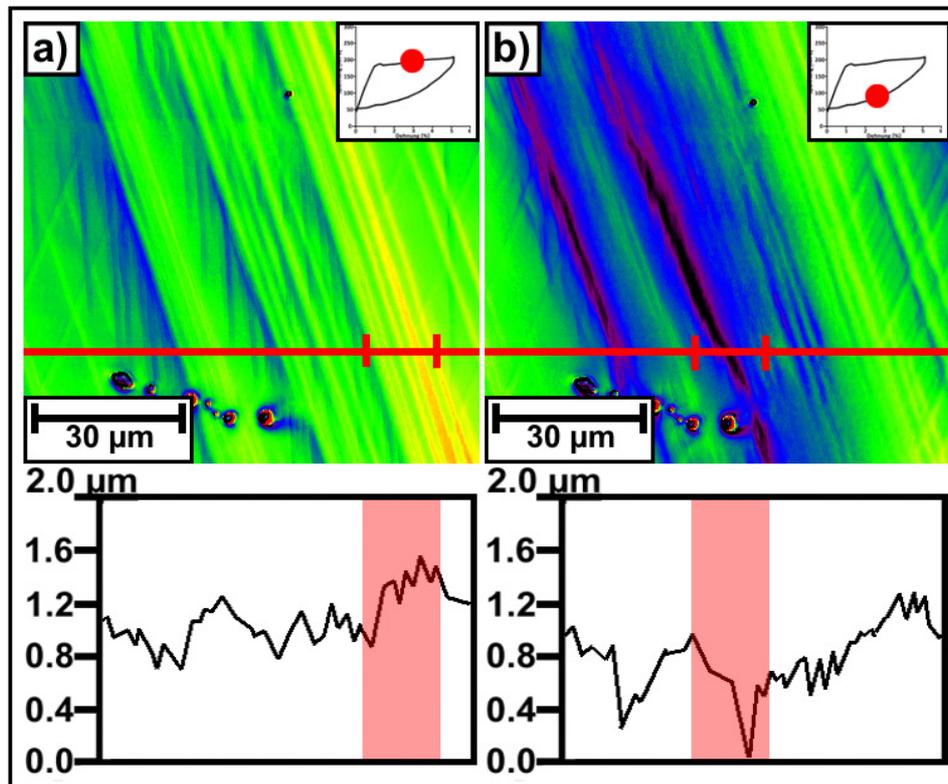


Abbildung 4.14: Lokale Oberflächentopografie bei makroskopischen Dehnungen von $\varepsilon = 4 \%$ (Hinumwandlung) (a) und $2,5 \%$ (Rückumwandlung) (b) auf [111]-orientiertem Substrat. Die dargestellten Höhenprofile entsprechen Messungen entlang der roten Linien in den Bildern (a) – (b). Die rot-unterlegten Bereiche des Höhenprofiles wurden für die Berechnung der topografieinduzierten Dehnungen entsprechend Abbildung 4.17 verwendet. Die Zugrichtung liegt horizontal.

Während der Rückumwandlung waren die maximalen Höhenunterschiede mit ca. 800 nm sogar noch prägnanter. Bei maximaler makroskopischer Dehnung von 5 % waren, wie an den Phasengrenzen auf vielkristallinem Substrat, geringere Topografien detektierbar. Bei Entlastung der Probe waren die Oberflächenaufrauungen vollständig reversibel.

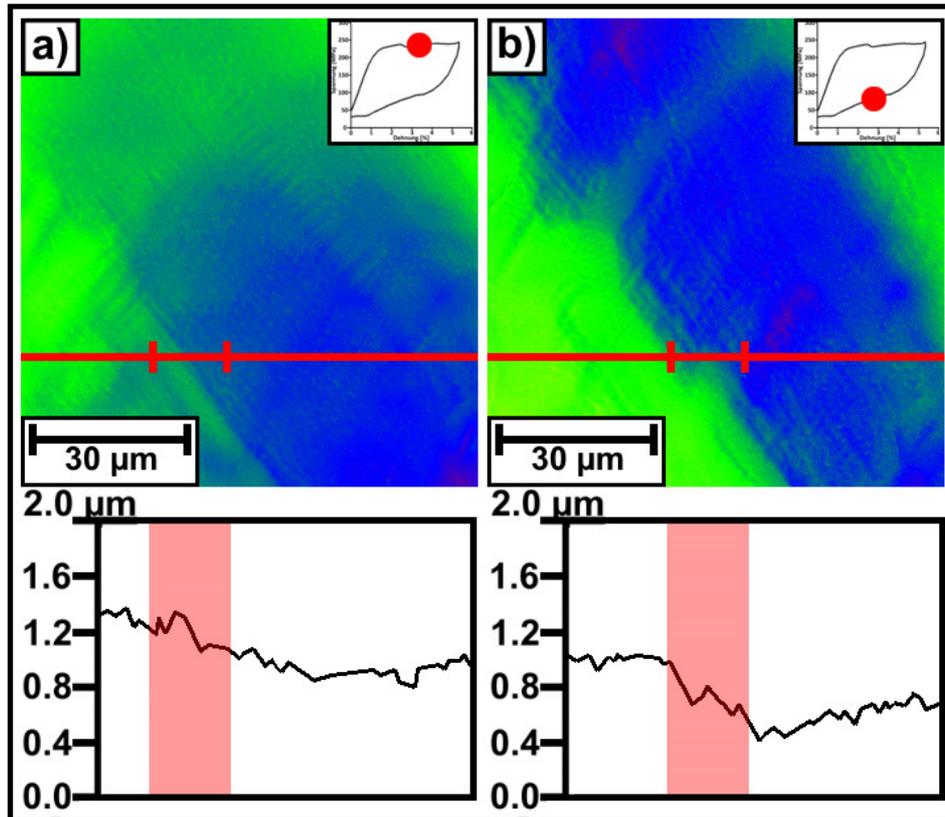


Abbildung 4.15: Lokale Oberflächentopografie bei makroskopischen Dehnungen von $\varepsilon = 4\%$ (Hinumwandlung) (a) und 2% (Rückumwandlung) (b) auf $[101]$ -orientiertem Substrat. Die dargestellten Höhenprofile entsprechen Messungen entlang der roten Linien in den Bildern (a) – (b). Die rot-unterlegten Bereiche des Höhenprofils wurden für die Berechnung der topografieinduzierten Dehnungen entsprechend Abbildung 4.17 verwendet. Die Zugrichtung liegt horizontal.

Bei $[101]$ -orientiertem einkristallinem Substrat (Abbildung 4.15) sind ebenfalls Topografieverteilungen entsprechend der Ausrichtung der lokalen Dehnungsmuster (vgl. Abbildung 4.8) erkennbar, diese sind aber, wie auch die Dehnungsverteilung, weniger scharf abgegrenzt. Mit etwa 400 nm ist der maximale Topografieunterschied während der Hinumwandlung geringer als bei $[111]$ -orientiertem Substrat, im Vergleich zu dem vielkristallinem Substrat aber deutlich erhöht. Auch bei $[101]$ -orientierten Einkristallen war die Oberflächentopografie (hier ca. 500 nm) während

der Rückumwandlung deutlicher ausgeprägt. Der zuvor beschriebene Rückgang der Topografieunterschiede bei maximaler makroskopischer Dehnung bzw. die Reversibilität nach Entlastung der Probe wurde auch für die [101]-orientierten Einkristalle festgestellt.

Insgesamt sind in den Abbildungen 4.11 bis 4.15 die grundlegend beobachtbaren Unterschiede zwischen Oberflächen viel- und einkristallinem Substrates während der Hin- und Rückumwandlung aufgezeigt. Die gemessenen Topografien stellen zwar nur kleine Probenausschnitte dar, zeigen dabei hinsichtlich der Verteilung wie auch hinsichtlich der maximalen Höhenunterschiede typische Oberflächenaufrauungen, wie sie in allen Bereichen der Probe nachweisbar waren. Sowohl die abweichenden Ergebnisse auf Einkristallen als auch die unterschiedlichen Topografieausbildungen an Korn- und Phasengrenzen bei vielkristallinem Substrat waren dabei reproduzierbar. Der mikrostrukturelle Hintergrund der dargestellten Ergebnisse wird ausführlich in Kapitel 5 diskutiert.

Um die beschriebenen Zusammenhänge zu verdeutlichen, sind die in den Abbildungen 4.11 bis 4.15 innerhalb der rot-markierten Bereiche maximal gemessenen Topografieunterschiede für alle verwendeten Substrate für die vollständige Hin und Rückumwandlung über die makroskopische Dehnung aufgetragen (Abbildung 4.16).

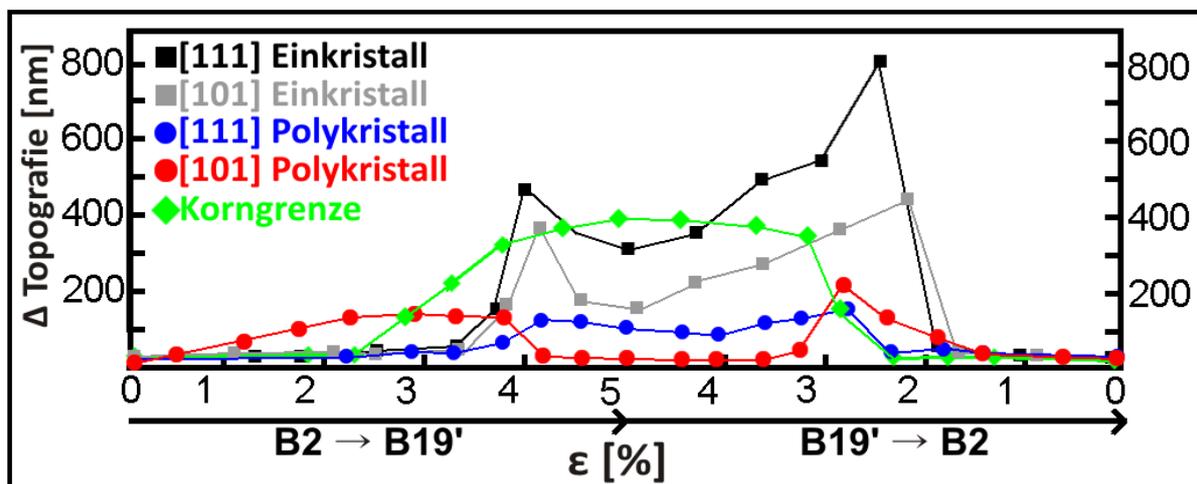


Abbildung 4.16: Verlauf der maximalen Topografieunterschiede über die makroskopische Dehnung während der Hin- und Rückumwandlung, gemessen innerhalb der markierten Bereiche in den Abbildungen 4.11 bis 4.16 nach [Lac11].

Auch bei einer höheren Anzahl an Messpunkten wird deutlich, dass maximale Höhenunterschiede an Korngrenzen bei maximaler makroskopischer Dehnung

auftreten, während Topografien an Phasengrenzen eine maximale Ausprägung während der Hin- bzw. Rückumwandlung aufweisen. Gleichzeitig sind die Topografieunterschiede an Phasengrenzen bei einkristallinen Substraten deutlich ausgeprägter als bei den untersuchten Vielkristallen, obwohl kristallografische Orientierung und makroskopische Dehnung einander entsprachen. Außerdem wird deutlich, dass während der Rückumwandlung der Einkristalle höhere Topografieausbildungen als bei der Hinumwandlung auftreten. Das Einsetzen der Aufrauung bei unterschiedlichen makroskopischen Dehnungen bzw. erst bei deutlich höheren Dehnungen als die Spannung-Dehnung-Verläufe in Kapitel 4.1.2 vermuten lassen (Beginn des Spannungsplateaus bei $\epsilon \approx 1\%$), kann dadurch begründet werden, dass die beobachteten Oberflächenbereiche in der Mitte der Messlänge lagen. Phasenumwandlungen beginnen zumeist im Bereich von Spannungserhöhungen in den Einspannungen bzw. Probenradien [Bri04, Dal07], weshalb Umwandlungen und damit auch erhöhte Topografien erst bei höheren makroskopischen Dehnungen detektiert werden konnten.

Hinsichtlich der Verformbarkeit dünner Polyelektrolytschichten auf NiTi-Substraten müssen die während der pseudoelastischen Verformung lokalisiert auftretenden und reversiblen Topografieänderungen als kritischer Faktor berücksichtigt werden. Um die gemessenen vertikalen Oberflächenänderungen bezüglich des Einflusses auf die Verformbarkeit der applizierten Schichten quantifizierbar und damit mit den bestimmten lateralen Dehnungen vergleichbar zu machen, wurden die Änderungen der Höhenprofile in eine „topografieinduzierte“ Dehnung umgerechnet. Abbildung 4.17 erklärt anhand der Höhenprofile aus Abbildung 4.11 die dabei verwendete Systematik.

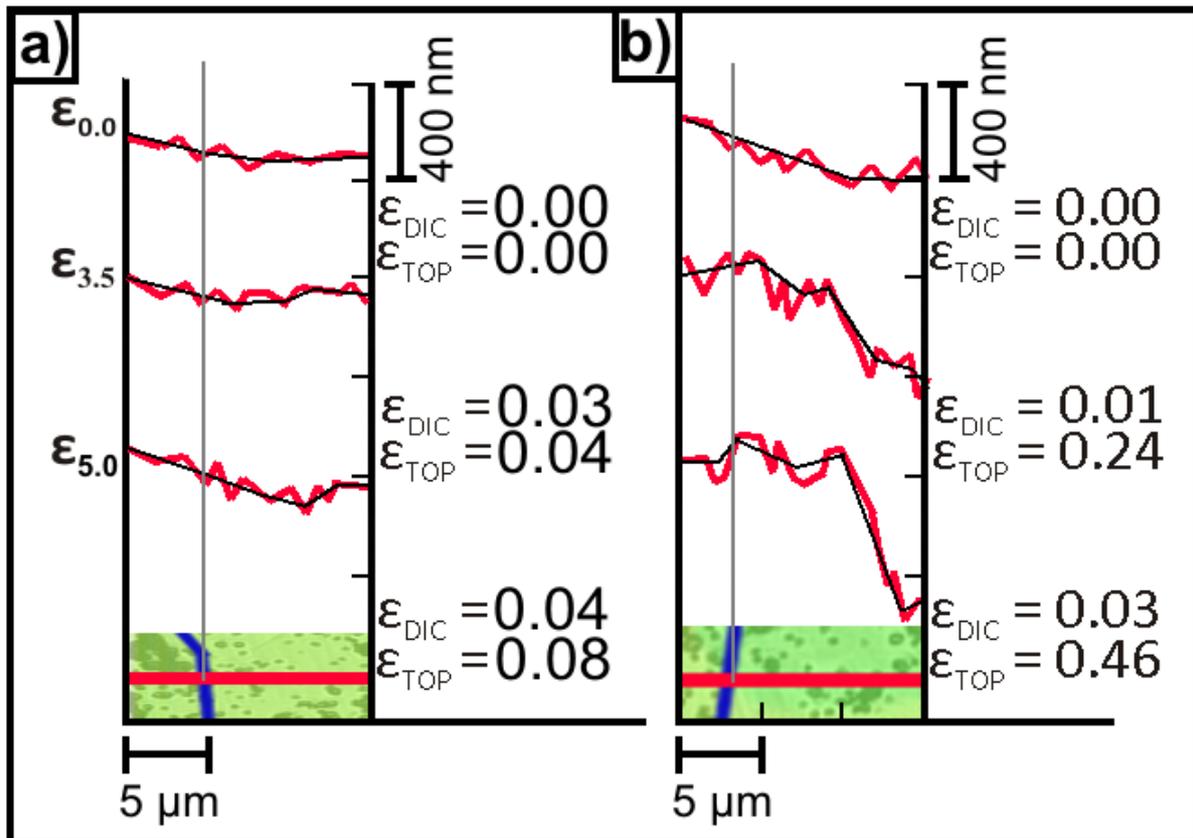


Abbildung 4.17: Oberflächenprofile an Korngrenzen in Bereichen geringer (a) und hoher (b) Topografieentwicklung entsprechend der rot-unterlegten Bereiche in Abbildung 4.11 bei den makroskopischen Dehnungsniveaus $\epsilon = 0\%$, $\epsilon = 3,5\%$, und $\epsilon = 5\%$ [Lac11b]. Für alle Profile sind die jeweiligen lokalen lateralen Dehnungen aus der DIC-Analyse (ϵ_{DIC}) und die aus der Verlängerung der Profile resultierenden topografieinduzierten Dehnungen (ϵ_{TOP}) angegeben.

Dargestellt sind die gemessenen Höhenprofile (rot) für die unverformte Oberfläche (ϵ_0), bei einer makroskopischen Dehnung von $\epsilon = 3,5\%$ bzw. $\epsilon = 5\%$ für die markierte Korngrenzen mit geringer Topografieänderung (Abbildung 4.17 (a)) sowie die Korngrenze mit hoher Topografieausbildung (Abbildung 4.17 (b)). Außerdem sind die entsprechenden Oberflächen mit überlagerter lokaler Dehnung aus der DIC-Analyse (vgl. Abbildung 4.11) abgebildet. Die Profile wurden bei den unterschiedlichen makroskopischen Dehnungsniveaus in exakt demselben, $15\ \mu\text{m}$ langen Oberflächenabschnitt gemessen. Um die Länge der Profile bei unterschiedlichen makroskopischen Dehnungen bestimmen zu können, wurden Ausgleichskurven über die Messprofile gelegt. Damit wurde der Einfluss von eventuell auf Messfehler zurückzuführenden Peaks auf die Profillänge reduziert.

Anschließend wurde die Länge der Ausgleichskurven bestimmt und die Verlängerung in Relation zur Ausgangslänge gesetzt.

Es wird deutlich, dass sich die Profile an der Korngrenze geringer lokaler Dehnungsunterschiede durch Topografieausbildung um etwa 8 % (Abbildung 4.17 (a)) und um ca. 46 % im Bereich hoher Unterschiede (Abbildung 4.17 (b)) verlängern. Die errechneten Werte verdeutlichen, dass stark lokalisierte Dehnungen an Korngrenzen durch Topografieentwicklung auftreten können, welche die mittels zweidimensionaler DIC auflösbaren Werte weit übersteigen. Entsprechend des in Abbildung 4.17 dargestellten Verfahrens wurden die topografieinduzierten Dehnungen für die rot markierten Oberflächenprofile in den Abbildungen 4.11 bis 4.15 für die in Abbildung 4.16 gezeigten makroskopischen Dehnungen maximaler Topografieausbildung berechnet. Tabelle 4.1 fasst diese Dehnungswerte zusammen. Die erreichten topografieinduzierten Dehnungen sind analog zu den gemessenen maximalen Topografieunterschieden bei Einkristallen größer als bei Vielkristallen. Dem gewählten Berechnungsverfahren kann zwar aufgrund der Abhängigkeit der Ergebnisse von der berücksichtigten Profillänge bzw. aufgrund des Anpassungsvorganges der Profile durch Ausgleichskurven eine gewisse Subjektivität unterstellt werden. Trotzdem kann festgestellt werden, dass die resultierenden topografieinduzierten Dehnungen an Phasen- und Korngrenzen etwa eine Größenordnung höher sind als die mittels DIC bestimmten lateralen bzw. die makroskopischen Dehnungen. Hinsichtlich der Verformbarkeit applizierter Schichten dürften daher auf Vielkristallen Korngrenzen und Phasengrenzen auf Einkristallen als kritische Oberflächenbereiche eingestuft werden. Eine Verifizierung dieser Annahme konnte anhand der Lokalisation von Defekten in applizierten Schichten auf der Substratmikrostruktur (vgl. Kapitel 4.2) durchgeführt werden.

Tabelle 4.1: Maximale topografieinduzierte Dehnungen auf viel- und einkristallinen Substraten. Die Berechnung wurde entsprechend Abbildung 4.17 durchgeführt.

| Substrat, Orientierung | Makroskopische Dehnung | Topografieinduzierte Dehnung |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---|
| Vielkristall, Korngrenze | 5 % | 46 % |
| Vielkristall, [111] | 2,5 % (Rückumwandlung) | 17 % |
| Vielkristall, [101] | 3 % (Rückumwandlung) | 18 % |
| Einkristall, [111] | 2,5 % (Rückumwandlung) | 125 % |
| Einkristall, [101] | 2 % (Rückumwandlung) | 54 % |

4.2 Charakterisierung beschichteter Substrate

In Kapitel 4.1 wurden die aus dem makroskopischen und mikroskopischen Verformungsverhalten der verwendeten Substrate resultierenden Belastungen für applizierte Schichten charakterisiert. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Charakterisierung der verwendeten Polyelektrolytfilme im unverformten Zustand vorgestellt. Anschließend wurden die Filme hinsichtlich der Verformbarkeit auf den vorcharakterisierten Substraten unter Verwendung verschiedener Umgebungsmedien und Filmmodifikationen untersucht. Als Maß für die Verformbarkeit der Beschichtungen wurde dabei die Defektbildung vor dem Hintergrund der Vorcharakterisierung des Substrates herangezogen.

4.2.1 Oberflächeneigenschaften beschichteter Substrate

Elektropolierte Substrate wurden entsprechend der in Kapitel 3.1 beschriebenen Applikationstechnik mit den Filmmodifikationen [PAH/PAA]₁₀-pH7, [PAH/PAA]₁₀-pH7 – wärmebehandelt und [MMT/PAH/PAA]₁₀-pH7 beschichtet. Vor der experimentellen Untersuchung der Verformbarkeit bzw. der Defektbildung in den applizierten Schichten wurden diese hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften, Schichtdicke und Schichtchemie charakterisiert. Damit konnte ein eventueller Einfluss von schwankenden Schichteigenschaften auf die Ergebnisse der in-situ

Versuche minimiert werden. Eine erste optische Überprüfung des Beschichtungsergebnisses war mit einfacher Lichtmikroskopie möglich.

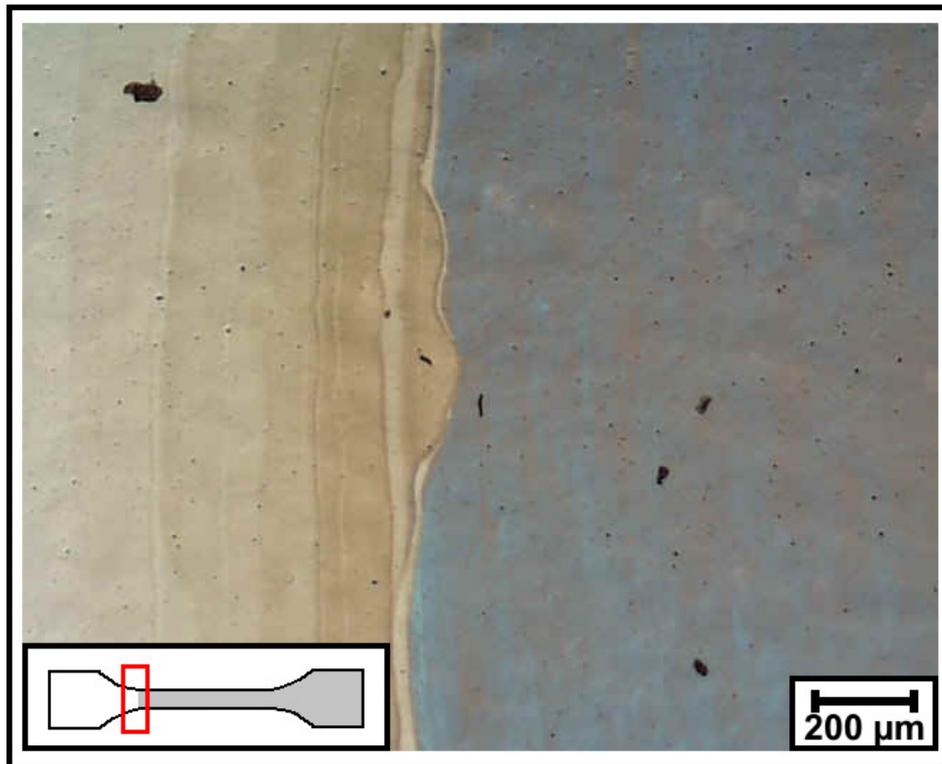


Abbildung 4.18: Lichtmikroskopische Aufnahme des Überganges zwischen unbeschichteter und beschichteter Substratoberfläche.

In Abbildung 4.18 ist der Übergang zwischen der unbeschichteten, elektropolierten Oberfläche (links) und der vollständig $[\text{PAH}/\text{PAA}]_{10}$ -pH7 beschichteten Oberfläche dargestellt. Da aufgrund der Fixierung der Probe in dem verwendeten Dip-Coater die Proben nicht vollständig beschichtet wurden, fanden sich solche Übergänge auf allen Substraten, allerdings in einem für die in-situ Versuche irrelevanten Probenbereich. Im Übergang sind mehrere Absätze zu erkennen, die durch unterschiedliche Füllstandhöhen bzw. durch Verlaufen der Polyelektrolytlösung während des Beschichtungsvorganges entstehen können. Die Polyelektrolytschicht selbst erscheint im Lichtmikroskop in einem braun-blau Verlauf. Die in dieser Arbeit gezeigten Abbildungen von beschichteten Substratoberflächen weisen diesen Verlauf in verschiedenen Intensitäten auf. Bedingt durch die optischen Eigenschaften der Polyelektrolytschichten können durch Lichtbrechung unterschiedliche Farbeindrücke entstehen, die auf leichte Heterogenität im Schichtaufbau hindeuten können. Ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenfarbe und geometrischen

oder chemischen Schichteigenschaften konnte nicht festgestellt werden. Es kann darüber hinaus vorweggenommen werden, dass kein Zusammenhang zwischen dem oberflächlichen Farbeindruck und der Defektbildung in den Polyelektrolytfilmen detektiert wurde.

Mittels PM-IRRAS Messungen am TMC und Vergleich der Ergebnisse mit Referenzen aus der Literatur wurde weiterhin überprüft, ob durch den Beschichtungsvorgang die gewünschten Schichtmodifikationen entsprechend Kapitel 2.4 eingestellt wurden. Abbildung 4.19 (a) zeigt ein PM-IRRA Spektrum von einer unmodifizierten [PAH/PAA]₁₀ -pH7 Schicht. Zusätzlich ist als Referenz das Spektrum vom unbeschichteten Substrat angegeben. Die Peaks bei 1.580 cm⁻¹ und 1.407 cm⁻¹ können der symmetrischen bzw. asymmetrischen Oszillation deprotonierter Carboxygruppen (vgl. Abbildung 2.12) zugeordnet werden [Dai00]. Die Peaks bei 2.939 cm⁻¹ und 2.864 cm⁻¹ entstehen durch Schwingung der CH₂ Ketten. Die Intensitätsspitzen bei 3.434 cm⁻¹ sind NH und OH und der Peak bei 1.634 cm⁻¹ NH-Oszillationen zuzuordnen [Gün03]. Aufgrund der Zuordnung der gemessenen Peaks kann von einem Aufbau der PAA und PAH Schichten durch elektrostatische Wechselwirkungen und Van der Waals Kräfte ausgegangen werden.

Durch thermische Behandlung bei 500 K für 2 h in Stickstoffatmosphäre sollten die im elektrostatischen Aufbau vorhandenen Carboxygruppen durch Amid-Gruppen ersetzt werden (vgl. Kapitel 2.13). Das Spektrum der wärmebehandelten PAH/PAA Schichten in Abbildung 4.19 (b) zeigt eine entsprechend veränderte Schichtchemie. Während die Oszillationen der CH₂ Ketten weiterhin detektiert wurden, wurden die Peaks der COO⁻ und NH-Schwingungen durch Peaks bei 1.666 cm⁻¹ und 1.550 cm⁻¹ substituiert. Diese Peaks können entsprechend der Arbeit von Harris et al. [Har99] Amid-Gruppen zugeordnet werden. Der Peak bei 1.726 cm⁻¹ entspricht dagegen verbliebenen Carboxygruppen, die nicht thermisch in Amide überführt wurden [Dai00]. Das Verhältnis von Carboxy- zu Amid-Intensität war bei Vorversuchen bei 450 K deutlich geringer, was auf eine höhere Anzahl verbleibender Carboxygruppen schließen lässt [Dai00]. Um in der vorliegenden Arbeit den Einfluss der Bindungsart auf die Verformbarkeit der Polyelektrolytfilme charakterisieren zu können, wurde mit der Wärmebehandlung bei 500 K jedoch ein eindeutigerer Zustand eingestellt, in dem vorwiegend kovalente Bindungen vorlagen.

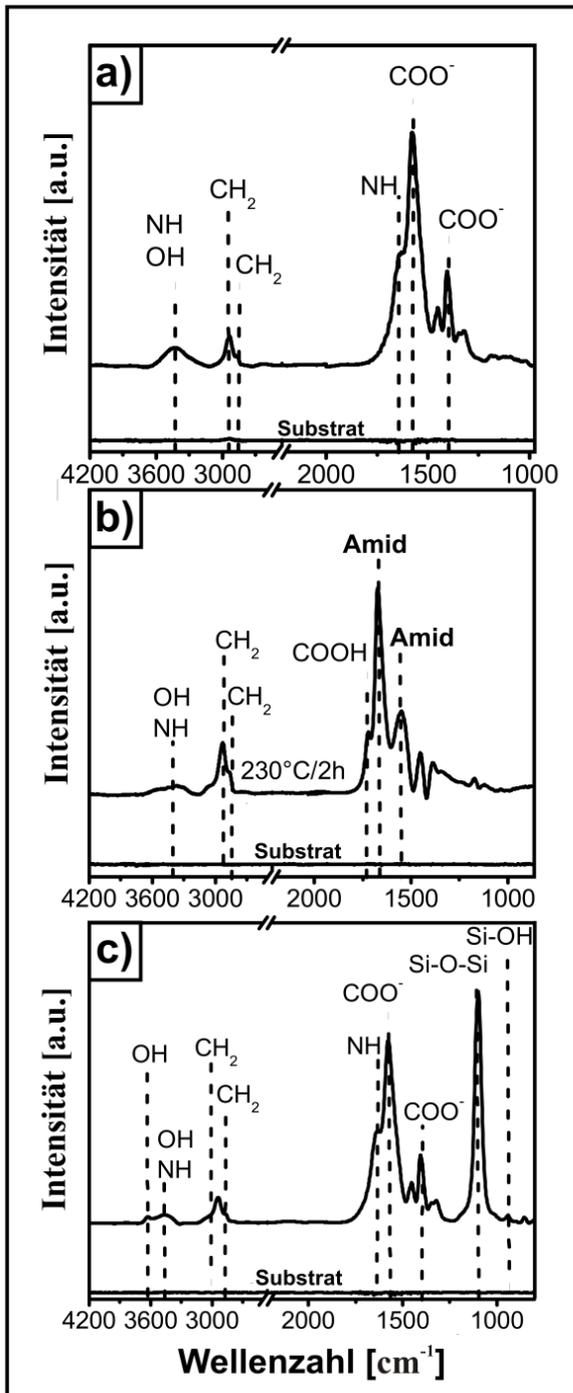


Abbildung 4.19: PM-IRRAS – Spektren von $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 (a), $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 – wärmebehandelt (b) und $[MMT/PAH/PAA]_{10}$ -pH7 (c) [Lac11]. Aufgrund leichter Messabweichungen sind die Intensitäten ohne Einheit (a.u. engl.: arbitrary units) angegeben. Die Messungen wurden am TMC durchgeführt.

Das Spektrum nach Applikation von $[MMT/PAH/PAA]_{10}$ -pH7 ist in Abbildung 4.19 (c) dargestellt. Die Intensitätsspitzen finden sich bei gleichen Wellenzahlen wie bei $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7, was auf einen elektrostatischen Aufbau der Beschichtung

hindeutet. Zusätzlich wurden Peaks bei 1.097 cm^{-1} und 940 cm^{-1} detektiert. Diese Intensitäten können Oszillationen von Si-O-Si und Si-OH zugeordnet werden [Tit10] und belegen die erfolgreiche Einbindung der MMT-Partikel in die Polyelektrolytmatrix [Özk10].

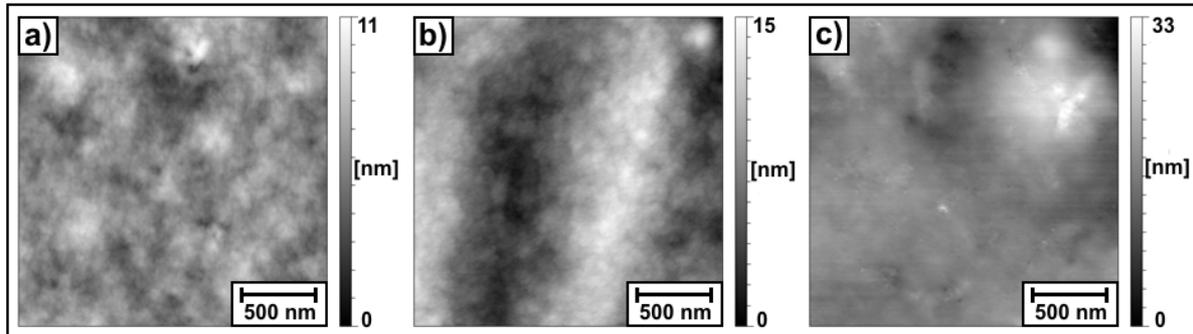


Abbildung 4.20: AFM-Oberflächentopografien von $[PAH/PAA]_{10}\text{-pH7}$ (a), $[PAH/PAA]_{10}\text{-pH7}$ – wärmebehandelt (b) und $[MMT/PAH/PAA]_{10}\text{-pH7}$ (c), gemessen am TMC. Die entsprechenden Rauheitswerte sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Da die Verformbarkeit von MMT-versetzten Beschichtungen maßgeblich von dem Verteilungsgrad und der Anordnung der MMT-Partikel in der Matrix abhängt [Yus10], wurden die $[MMT/PAH/PAA]_{10}\text{-pH7}$ mittels AFM (TMC) untersucht. Eine stark aufgeraute Oberfläche mit herausragenden Partikeln könnte auf eine suboptimale Anordnung der Schichtsilikate hindeuten. Aufgrund der relativ weichen Filmoberfläche wurden die AFM-Messungen im intermittierenden Modus mit einer Dämpfung zwischen 98 % - 90 % durchgeführt, um die Oberfläche nicht zu beschädigen und damit das Messergebnis nicht zu verfälschen. Abbildung 4.20 (c) zeigt die Oberflächentopografie der $[MMT/PAH/PAA]_{10}\text{-pH7}$ Beschichtung. Es wurde eine gleichmäßige Oberfläche mit einer quadratischen Rauheit $R_q = 3,8\text{ nm}$ und maximalen Höhenunterschieden von ca. 30 nm gemessen. Zwar sind einzelne Erhebungen zu erkennen, deutlich herausragende MMT-Partikel können aber aufgrund ihres hohen Längen-Dickenverhältnisses ausgeschlossen werden. Vielmehr entsprechen die abgebildete Oberflächenstruktur und die bestimmte quadratische Rauheit Referenzwerten für MMT-Polyelektrolytbeschichtungen aus der Literatur [Dai05]. Es konnte daher von einer Einbindung der MMT-Partikel parallel zur Probenoberfläche ausgegangen werden.

Eine noch geringere Oberflächenrauheit wurde für $[PAH/PAA]_{10}\text{-pH7}$ (Abbildung 4.20 (a)) und $[PAH/PAA]_{10}\text{-pH7}$ – wärmebehandelt (Abbildung 4.20 (b)) mit 1,2 nm

und 2,9 nm festgestellt. Dabei waren maximale Höhenunterschiede von ca. 10 nm im unmodifizierten Zustand und 15 nm mit einer wellenartigen Ausprägung im wärmebehandelten Zustand detektierbar.

Die AFM-Messungen wurden durch Ellipsometriemessungen zur Schichtdickenbestimmung (TMC) ergänzt. Für [PAH/PAA]₁₀ –pH7 wurden durchgängige Schichtdicken von ca. 80 nm bestimmt. Durch Wärmebehandlung nahm die Schichtdicke auf ca. 65 nm ab. Für [MMT/PAH/PAA]₁₀ –pH7 wurden zu den unmodifizierten Filmen ähnliche Schichtdicken gemessen. Tabelle 4.2 fasst die Ergebnisse der Rauheits- und Schichtdickenmessungen zusammen.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Ellipsometrie- und Rauheitsmessungen an unbeschichteten und beschichteten Substraten.

| Filmmodifikation | Filmdicke [nm] | Quadratische Rauheit R _q [nm] |
|--|----------------|--|
| Substrat / elektropoliert | ----- | 1,5 |
| [PAH/PAA] ₁₀ –pH7 | 80 +/- 10 | 1,2 |
| [PAH/PAA] ₁₀ –pH7 wärmebehandelt | 65 +/- 10 | 2,9 |
| [MMT/PAH/PAA] ₁₀ –pH7 | 75 +/- 10 | 3,8 |

Insgesamt waren die zur Untersuchung der Verformbarkeit verwendeten Schichten vor dem Hintergrund der intensiven Vorcharakterisierung dazu geeignet, Aussagen über schichtmodifikations- bzw. substratbedingte Einflüsse auf die Defektbildung zu treffen, ohne zufällige Variationen der Schichteigenschaften berücksichtigen zu müssen.

4.2.2. Korrelation der Defektbildung mit der lokalen Dehnungsverteilung und Topografieausbildung

Um den Einfluss der Umgebungsmedien, Substrateigenschaften und Schichtmodifikationen auf die Verformbarkeit der Polyelektrolytschichten getrennt betrachten zu können, werden zunächst die Ergebnisse der in-situ Versuche von [PAH/PAA]₁₀ –pH7 auf vielkristallinem Substrat in destilliertem Wasser vorgestellt. Auf der Basis dieses Beschichtungssystems wurde ein Defektbildungsmechanismus

in Polyelektrolytschichten begründet, der als Referenz für die Variation der weiteren Parameter dienen kann. Als Umgebungsmedium wurde für die ersten Versuche destilliertes Wasser gewählt. Studien über das Quellverhalten von Polyelektrolytschichten verschiedener Schichtmodifikationen können der Fachliteratur entnommen werden, z.B. [Pav04, Hei10]. Weil die Absorption von Wasser einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten haben kann [Pav04], wurde zunächst destilliertes Wasser als Referenzmedium verwendet. Der Einfluss unterschiedlicher Umgebungsmedien und Schichtmodifikationen wird anschließend in den Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 herausgestellt.

Nach einmaliger pseudoelastischer Verformung der $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 beschichteten Substrate auf $\epsilon_{\max} = 5 \%$ waren keinerlei Fehlstellen wie Risse oder Delamination detektierbar, obwohl die Probenoberflächen lokale Dehnungs- und Topografieausbildungen entsprechend der in Kapitel 4.1.4 aufgezeigten Ergebnisse aufwiesen. Es kann festgestellt werden, dass die $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 Filme eine hohe Verformbarkeit unter monotonen Belastungsbedingungen aufweisen und sogar extreme topografieinduzierte Dehnungen entsprechend Tabelle 4.1 ertragen. Hinsichtlich ihrer Verformbarkeit deutet diese Beobachtung auf eine Eignung der Polyelektrolytfilme als Beschichtungsmaterial für Applikationen mit einmaligen hohen Umformgraden hin. Vor dem Hintergrund technischer Anwendungen wie z.B. Stents, die als Langzeitimplantate wiederholt durch Puls und Blutstrom pseudoelastisch verformt werden können [Heß08], ist die Defektbildung unter zyklischer Belastung allerdings von höherer Relevanz.

Zyklische pseudoelastische Verformung wurde entsprechend dem in Kapitel 3.2 beschriebenen in-situ Versuchsaufbau durchgeführt. Aus der Charakterisierung unbeschichteter Substrate war bekannt, dass Topografieausbildungen auf vielkristallinen Substraten bei makroskopischen Dehnungen von $\epsilon = 5 \%$ maximal sind, während bei geringeren makroskopischen Dehnungsniveaus geringere Topografieausbildung zu beobachten war. Um einen Fokus auf die Korrelation von lokaler Dehnungsverteilung und Schichtdefekten legen zu können, wurden die Dehnungsamplituden daher zunächst auf $\epsilon_{\max} = 3,5 \%$ beschränkt. Bedingt durch die geringe im Lastrahmen erreichbare Dehnrates wurde die Zahl der Belastungszyklen außerdem zunächst auf 300 begrenzt.

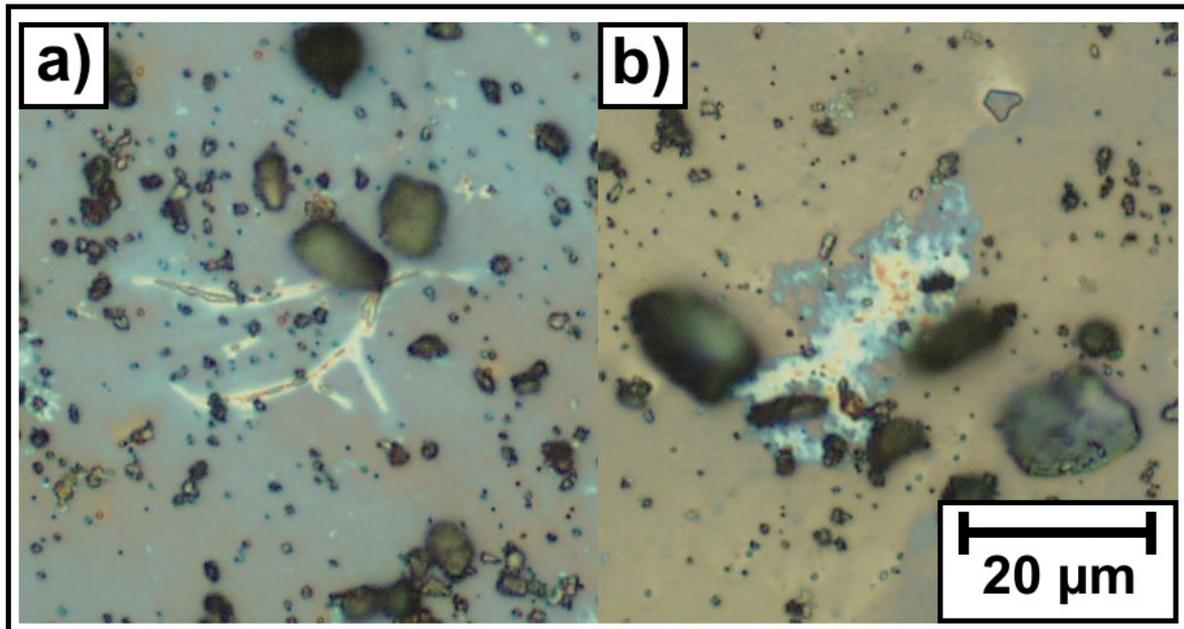


Abbildung 4.21: Lichtmikroskopische Aufnahme von rissartigen (a) [Lac10] und flächigen (b) Defekten in [PAH/PAA]₁₀-pH7 nach 300 Zyklen bei $\epsilon_{\max} = 3, \%$ in destilliertem Wasser. Die dunklen Flecken sind SiO₂ Partikel, die für die DIC-Analyse aufgebracht wurden. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Nach der zyklischen Belastung in destilliertem Wasser konnten durch Lichtmikroskopie Defekte in den Polyelektrolytfilmen festgestellt werden. Entsprechend dem in Abbildung 4.18 gezeigten Übergang zwischen unbeschichtetem und beschichtetem Substrat konnten Defekte bzw. das unterliegende Substrat als Aufhellungen identifiziert werden. Nach 300 Zyklen wurden, wie in Abbildung 4.21 dargestellt, sowohl rissförmige als auch flächige Defekte mit einer Ausdehnung von 20 μm – 40 μm detektiert. Dabei lagen die flächigen Defekte deutlich häufiger vor. Die Verteilung der Defekte war offensichtlich heterogen und nicht zufällig, sodass eine Korrelation der Defektlokalisierung mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Oberflächenverhalten der Substrate sinnvoll war. Abbildung 4.22 zeigt eine entsprechende Korrelation der beschichteten, defektbehafteten Oberfläche mit der lokalen Dehnungsverteilung über einen größeren Probenausschnitt von ca. 850 x 650 μm^2 .

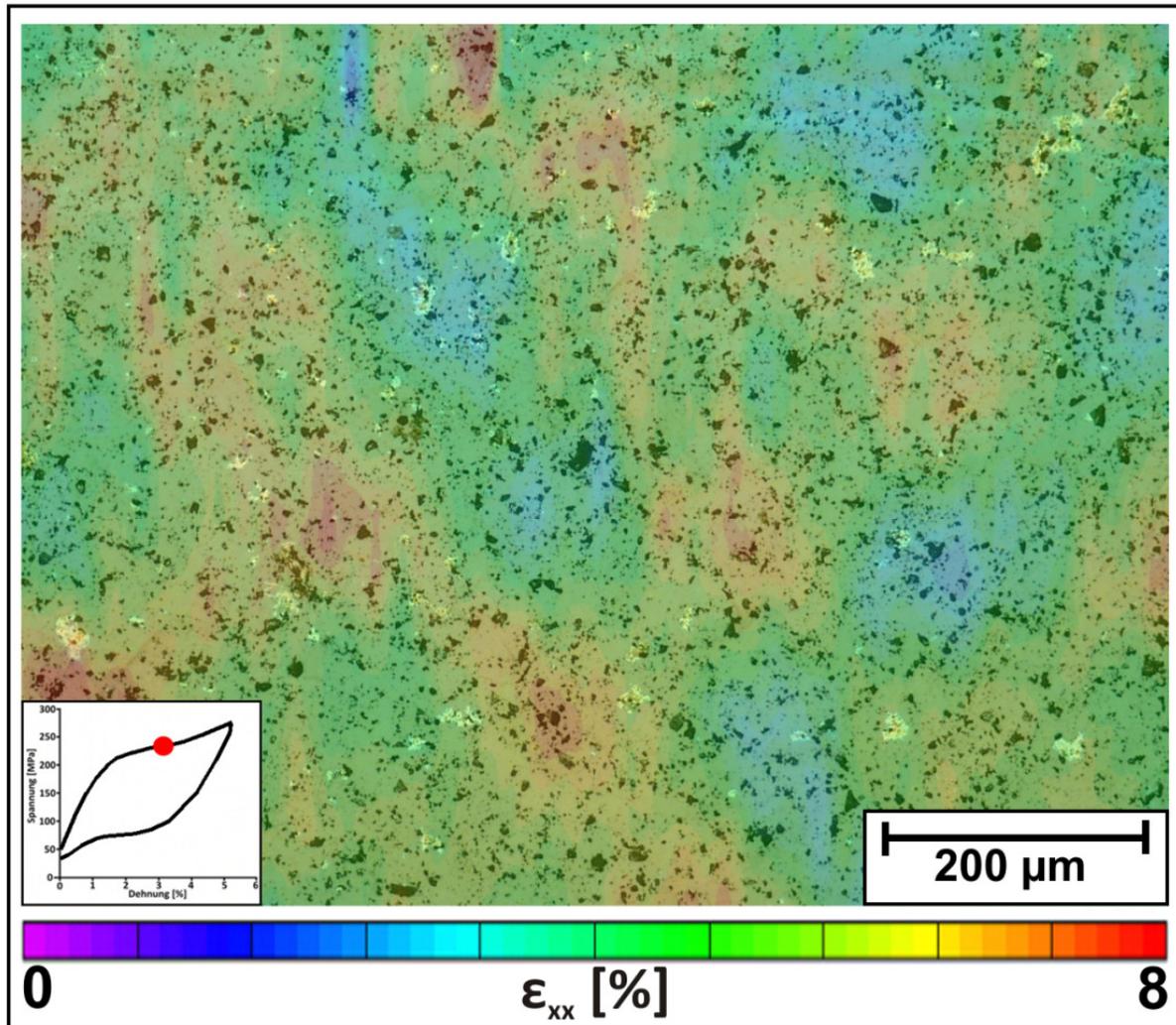


Abbildung 4.22: Lichtmikroskopische Aufnahme einer beschichteten $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ – pH7 Oberfläche nach 300 Zyklen bei $\epsilon_{\text{max}} = 3,5 \%$ nach Entnahme aus destilliertem Wasser [Lac10]. Defekte in der Beschichtung sind als helle Stellen, die SiO_2 Partikel für die DIC-Analyse als dunkle Flecken zu erkennen. Lokale Dehnungen in horizontaler Richtung (ϵ_{xx}) sind halbtransparent überlagert und entsprechend der dargestellten Farbskala kodiert. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Die Korrelation der Defekte mit der halbtransparent überlagerten lokalen Dehnung zeigt, dass die meisten Defekte im Bereich erhöhter Dehnungen liegen und nur sehr wenige Defekte in Bereichen geringer Dehnungen von ca. 3 % zu erkennen sind. In Oberflächenbereichen maximaler lokaler Dehnungen von ca. 8 % sind allerdings ebenfalls wenige Defekte entstanden. Vielmehr scheinen Übergänge zwischen Bereichen hoher und geringer lokaler Dehnungen die Defektbildung zu begünstigen. Entsprechend der Charakterisierung unbeschichteter Substratoberflächen (vgl.

Abbildung 4.11) kann daher vermutet werden, dass trotz der reduzierten maximalen makroskopischen Dehnung von $\epsilon_{\max} = 3,5 \%$ Korngrenzeneffekte die Defektbildung bestimmten. Zur Validierung dieser Annahme wurden EBSD-Messungen im Bereich der in Abbildung 4.22 dargestellten Probenoberfläche im Anschluss an die zyklische Belastung durchgeführt. Vorgehend auf die in Abbildung 4.24 dargestellte Überlagerung der Korngrenzen auf die defektbehaftete Oberfläche lässt sich feststellen, dass die Defektbildung ganz eindeutig mit den Korngrenzen verbunden ist.

Neben der reinen Korrelation der Mikrostruktur mit den Schichtdefekten sollte auch untersucht werden, welchen Einfluss die kristallografischen Eigenschaften der Mikrostruktur, insbesondere die Orientierungsabweichung zwischen benachbarten Körnern auf die Defektbildung hatte. Hintergrund dieser gezielten Untersuchung ist die kristallografische Ursache der in Abbildung 4.22 gezeigten lokalen Dehnungsverteilung. Die dargestellten Dehnungsbänder entstehen durch eine anfängliche Phasenumwandlung isolierter, günstig orientierter Körner [Dal07, Sch04], die durch Dehnungsinhomogenitäten an Korngrenzen und dem damit verbundenem Spannungstransfer die Phasenumwandlung in benachbarten Körnern beschleunigen [Bri04, Sch04, Sha97]. Dabei entstehen starke Dehnungshemmungen an diesen Korngrenzen. Die resultierende Spannungslokalisation aufgrund gehemmter phaseninduzierter Dehnung könnte zu zusätzlicher Ausprägung der ohnehin vorliegenden Topografie zwischen umgewandelten und nichtumgewandelten Körnern (Abbildung 4.11) führen. Aus der Arbeit von Gall et al. [Gal00] ist bekannt, dass relative kristallografische Orientierungsunterschiede benachbarter Körner maßgeblich für die Dehnungshemmung sind. Ähnliche Ergebnisse können der Arbeit von Miyazaki et al. [Miy82] entnommen werden, in der an CuAlNi-Bikristallen kooperatives Phasenumwandlungsverhalten bei geringen kristallografischen Orientierungsunterschieden und hohe Spannungskonzentration bis zum spröden Bruch bei hohen Orientierungsabweichungen festgestellt wurde. Daher konnte angenommen werden, dass sich auch im Fall der untersuchten NiTi-Vielkristalle starke topografische Ausprägungen an Korngrenzen auf die Dehnungsanisotropie und damit verbundene Dehnungshemmung zurückführen lassen.

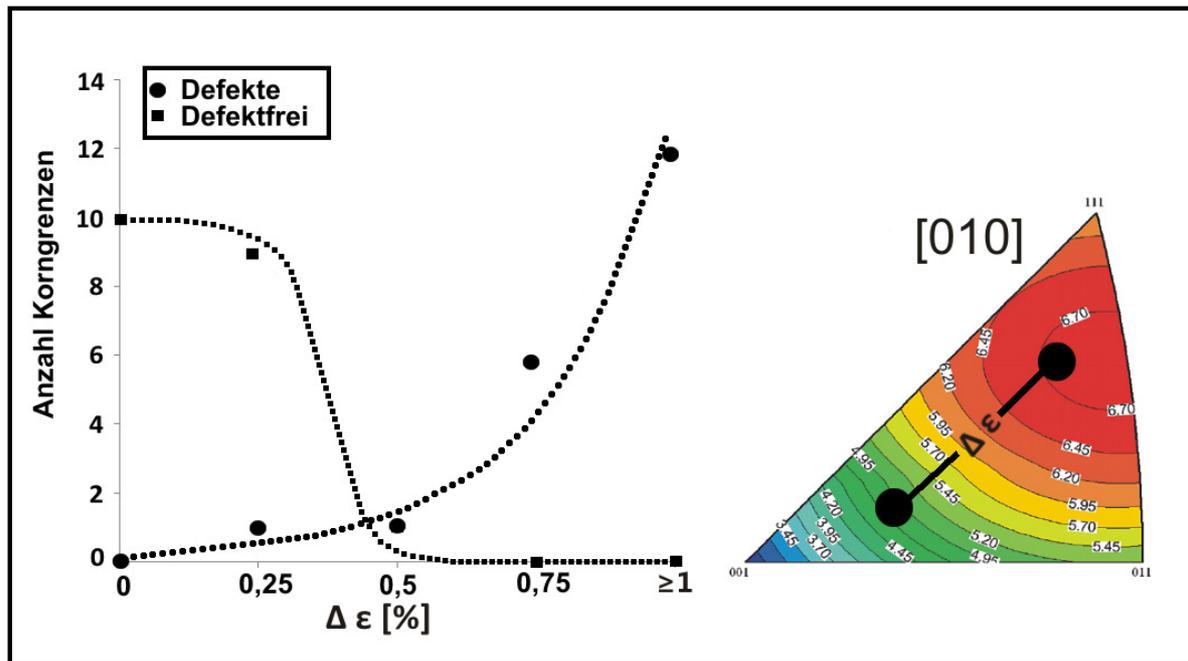


Abbildung 4.23: Anzahl der defektbehafteten Korngrenzen (schwarze Punkte) und der defektfreien Korngrenzen (schwarze Quadrate) über den theoretischen phasenumwandlungsinduzierten Dehnungsunterschieden benachbarter Körner aufgetragen [Lac10]. Die Dehnungsunterschiede wurden auf Grundlage der dargestellten Dehnungsanisotropie nach Sehitoglu et al. [Seh03] berechnet.

Um diese Annahme für das verwendete vielkristalline Substrat zu überprüfen, wurde die Beziehung zwischen kristallografischer Orientierung und phaseninduzierter Umwandlungsdehnung von NiTi-FGL in Form der Dehnungsanisotropie nach Sehitoglu et al. [Seh03] verwendet. Abbildung 4.23 zeigt die theoretischen phaseninduzierten Dehnungsunterschiede für zwanzig defektbehaftete (schwarze Punkte) und zwanzig defektfreie (schwarze Quadrate) Korngrenzen, die im Bereich hoher lokaler Dehnungen in Abbildung 4.22 lagen. Es wird deutlich, dass eine ausgeprägte Abhängigkeit zwischen theoretischen Dehnungsunterschieden und der Defektbildung an Korngrenzen besteht. Defektfreie Korngrenzen wiesen meist geringe theoretische Dehnungsunterschiede von 0 % - 0,25 % auf, während sich bevorzugt Defekte an Korngrenzen mit theoretischen Dehnungsunterschieden ab 0,75 % ausbildeten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass hohe theoretische Dehnungsunterschiede ≥ 1 % aufgrund der Texturierung des Substrates relativ selten vorkamen. Gleichzeitig ergaben sich die hier eingeführten Dehnungswerte aus der in [Seh03] verwendeten Diskretisierung. Nach dieser Einteilung können Korngrenzen

mit Dehnungsunterschieden ab 0,75 % als kritisch eingestuft werden. Eine Überprüfung dieses Kriteriums erfolgte durch die Überlagerung der Korngrenzen auf einen Ausschnitt aus Abbildung 4.22 und eine Klassifizierung in „kritische“ (rot) und „unkritische“ Korngrenzen (blau).

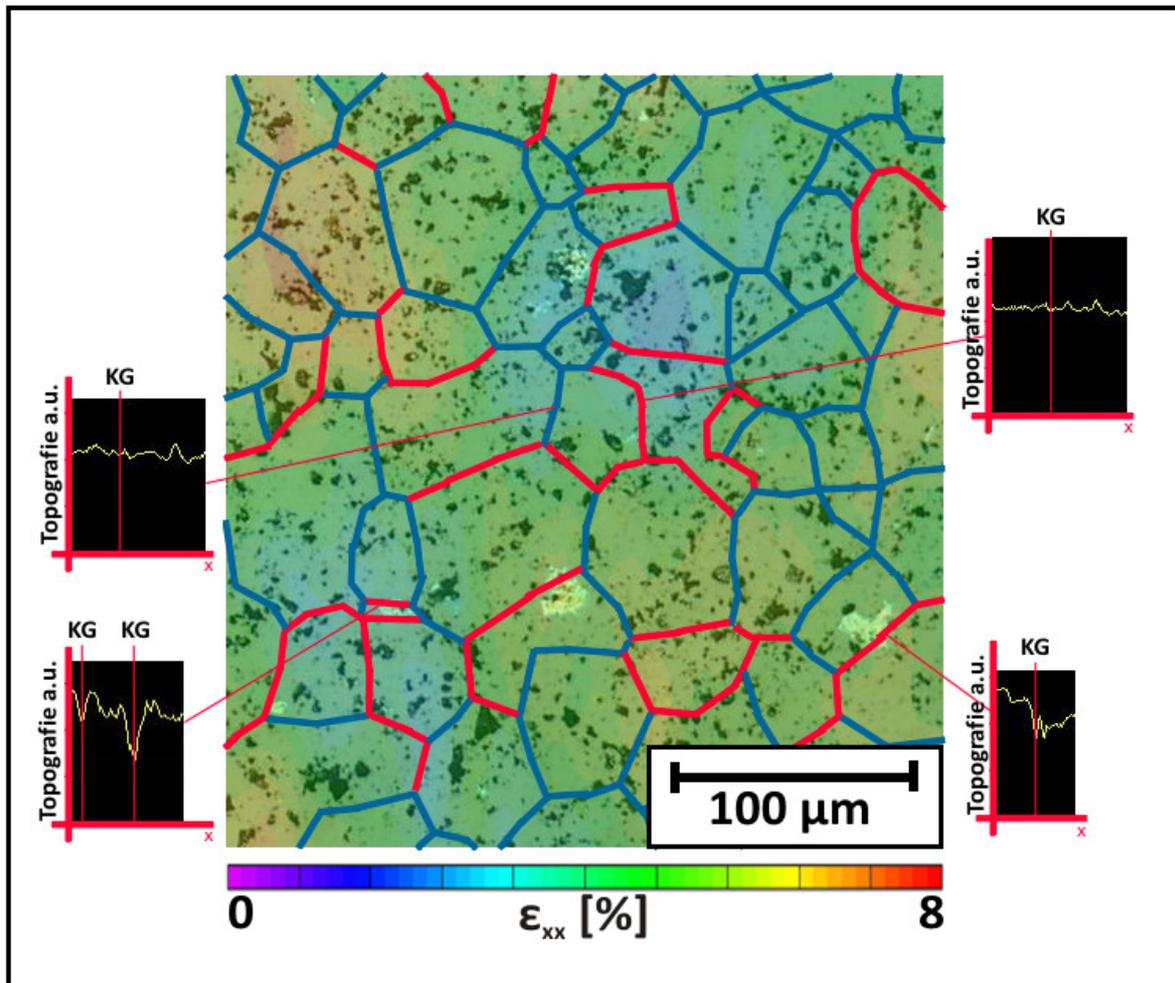


Abbildung 4.24: Ausschnitt aus der lichtmikroskopischen Aufnahme einer defektbehafteten $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 Beschichtung aus Abbildung 4.22 [Lac10]. Entsprechend dem in Abbildung 4.23 festgestellten Zusammenhang sind hinsichtlich der Umwandlungsdehnungsunterschiede „kritische“ Korngrenzen $\geq 0,75$ % in Rot, die übrigen Korngrenzen in Blau überlagert. Außerdem sind Topografieverläufe entlang ausgewählter Korngrenzen dargestellt.

Durch Abbildung 4.24 kann der bereits in Abbildung 4.11 an unbeschichtetem Substrat gezeigte Zusammenhang zwischen lokaler Dehnungsverteilung und Mikrostruktur bestätigt werden. Lokale Dehnungsgradienten an Korngrenzen deuten auf zusätzliche topografieinduzierte Dehnungslokalisation hin, die ursächlich für die Defektbildung in applizierten Polyelektrolytschichten sein kann. Der überwiegende

Teil der dargestellten Korngrenzen ist hinsichtlich der theoretischen Dehnungsunterschiede allerdings als unkritisch einzustufen, was durch die Texturierung der Probe begründet war. Die wichtigste Beobachtung in Abbildung 4.24 ist, dass alle detektierbaren Defekte auf oder in der unmittelbaren Nähe kritischer Korngrenzen lagen. Dahingegen sind in der Umgebung unkritischer Korngrenzen keine Defekte feststellbar. Insoweit wird das formulierte Kriterium der Defektbildung an Korngrenzen vor dem Hintergrund phasenumwandlungsinduzierter Dehnungsunterschiede bestätigt. Durch zusätzliche Topografiemessungen bei einer makroskopischen Dehnung von $\epsilon = 3,5\%$ wurde der Zusammenhang zwischen Dehnungsunterschieden und Topografie untersucht. Die in Abbildung 4.24 gezeigten Höhenprofile wurden mit 200 x Vergrößerung im CLSM aufgenommen, welches, wie sich später herausstellte, keine ausreichende Auflösung bietet um die untersuchten Topografien in absoluten Werten zu quantifizierbar zu machen. Daher werden hier keine Einheiten angegeben. Es wird anhand der Höhenprofile jedoch deutlich, dass defektfreie Korngrenzen („kritische“ und „unkritische“) relativ geringere Topografien (obere Profile) aufwiesen als defektbehaftete Grenzen (untere Profile).

Anhand einer weiteren in-situ Untersuchung des Substrates im CLSM mit höherer Auflösung konnte der Zusammenhang zwischen theoretischen Dehnungsunterschieden, der Topografiebildung und der Defektbildung in applizierten $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Beschichtungen auf vielkristallinem NiTi verdeutlicht und zusammengefasst werden (Abbildung 4.25). Dazu wurden bei makroskopischen Dehnungen von $\epsilon = 3,5\%$ und $\epsilon = 5\%$ mit 1000 x Vergrößerung Topografieunterschiede zwischen zuvor durch EBSD charakterisierten Körnern gemessen und entsprechend über die theoretischen Dehnungsunterschiede aufgetragen. Insgesamt wurden 44 Korngrenzen untersucht, die Topografien ausgewertet und im arithmetischen Mittel als Quadrate ($\epsilon = 5\%$) bzw. Punkte ($\epsilon = 3,5\%$) aufgetragen. Die dargestellten Balken zeigen die gemessenen Abweichungen vom arithmetischen Mittel. Zur Verdeutlichung der Defektbildung in applizierten $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Beschichtungen wurde anhand der bereits vorgestellten Ergebnisse der in-situ Versuche an beschichteten Substraten bei $\epsilon_{\text{max}} = 5\%$ und $N = 1$ bzw. $\epsilon_{\text{max}} = 3,5\%$ und $N = 300$ die Kombination aus Topografie und kristallografischen Eigenschaften an Korngrenzen als unkritisch (grün) bzw. kritisch (rot) eingestuft.

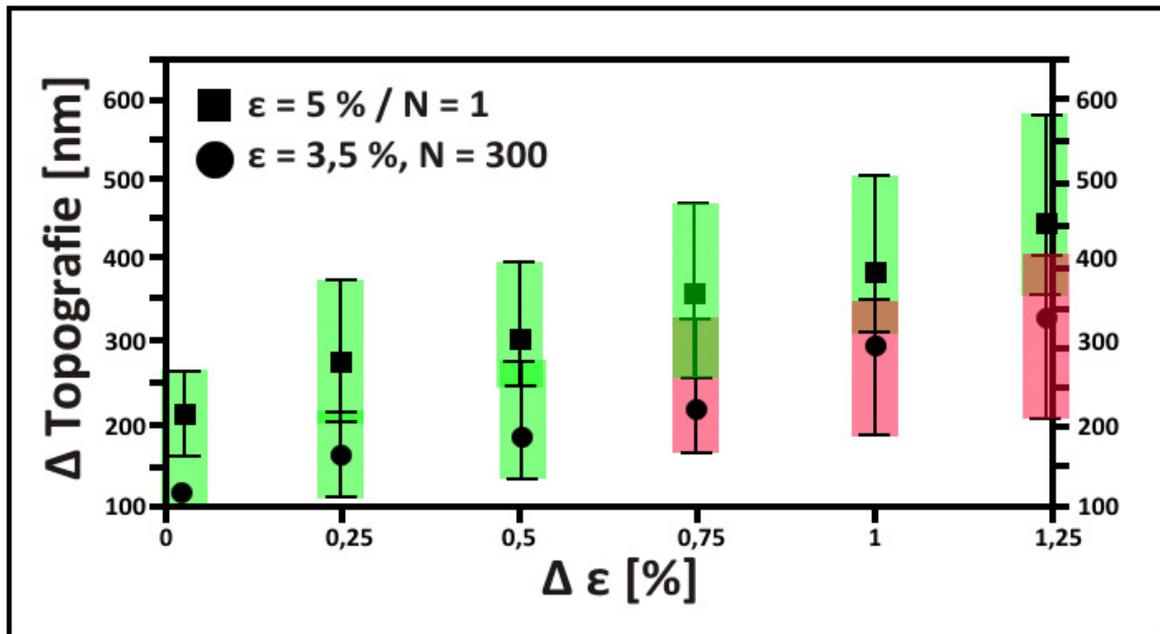


Abbildung 4.25: Topografieunterschiede aufgetragen über den theoretischen phaseninduzierten Dehnungsunterschieden entsprechend Abbildung 4.23 bei $\epsilon_{\max} = 3,5\%$ nach 300 Zyklen (Punkte) und $\epsilon_{\max} = 5\%$ (Quadrate). Die Bewertung der Korngrenzen hinsichtlich der Defektbildung ist auf Grundlage der durchgeführten in-situ Versuche durch grüne (unkritisch) bzw. rote Unterlegung (kritisch) erkennbar.

Anhand Abbildung 4.25 kann zunächst der Einfluss der theoretischen Dehnungsunterschiede auf die Topografieausbildung auf Basis einer größeren Messbasis bestätigt werden. Auch die Aussage aus Kapitel 4.1.4, dass die Topografien an Korngrenzen mit zunehmender makroskopischer Dehnung ausgeprägter sind, wird durch Abbildung 4.25 validiert. Die ausgeprägten Abweichungen der Höhenunterschiede für Korngrenzen gleicher Orientierungsunterschiede macht aber auch deutlich, warum nicht alle kritischen Korngrenzen in Abbildung 4.24 defektbehaftet sind. Einflüsse wie z.B. das Umwandlungsverhalten unter der Oberfläche liegender, nicht untersuchbarer Körner auf die Oberflächentopografie lassen daher eine Generalisierung des dargestellten Zusammenhanges nicht zu. Für die Entstehung von Defekten in $[\text{PAH/PAA}]_{10} - \text{pH}7$ Beschichtungen scheinen insgesamt aber nicht ausschließlich die absoluten Topografien und die entsprechenden, in Tabelle 4.1 aufgeführten lokalisierten Dehnungen, sondern vielmehr akkumulierte topografieinduzierte Dehnungen während der zyklischen Belastung ausschlaggebend zu sein.

4.2.3. Defektbildung in verschiedenen Umgebungsmedien

Auf Grundlage des in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Defektbildungsmechanismus in destilliertem Wasser wurde die Defektbildung in anderen Umgebungsmedien untersucht. Der mögliche Einfluss des Quellverhaltens auf die mechanischen Eigenschaften von Polyelektrolytschichten [Pav04] ist in Kapitel 4.2.2 bereits erwähnt worden. Um diesen Einfluss für die in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungen zu untersuchen, sind in-situ Referenz-Versuche an [PAH/PAA]₁₀-pH7 beschichteten Substraten im Vakuum durchgeführt worden. Hinsichtlich der Anwendbarkeit der Polyelektrolyte als Beschichtungsmaterial für Langzeitimplantate im menschlichen Körper war darüber hinaus die Auswirkung von salzhaltigen Lösungen von besonderem Interesse, weil Salzionen über die Wasseraufnahme hinaus Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Polyelektrolytfilmen haben können [Heu05]. Daher sind zusätzlich in-situ Versuche in „Hanks Balanced Salt Solution“ (HBSS) (vgl. Kapitel 3.2) durchgeführt worden. Als Substrat wurden vielkristalline Proben verwendet, deren Oberflächeneigenschaften während der Umwandlung denen aus Kapitel 4.2.2 ähnlich waren. Als makroskopische Belastungsparameter wurden zunächst ebenfalls $\epsilon_{\max} = 5 \%$ und $N = 1$ bzw. $\epsilon_{\max} = 3,5 \%$ und $N = 300$ gewählt.

Die makroskopische Verformung der beschichteten Substrate im Vakuum wurde im Lastrahmen innerhalb der Kammer des Rasterelektronenmikroskops bei einem Druck von 10^{-6} mbar durchgeführt. Die geringen Umgebungsdrücke führen zu einem Ausdampfen von Wasser [Max11b], welches entweder aus dem Herstellungsprozess in der Beschichtung verblieben ist oder während der Lagerung an Laborluft absorbiert wurde.

Nach einmaliger makroskopischer Verformung des Substrates auf $\epsilon_{\max} = 5 \%$ waren keine Defekte feststellbar. Daraus lässt sich zunächst eine ausgeprägte Verformbarkeit der [PAH/PAA]₁₀-pH7 Beschichtung im „trockenen“ Zustand ableiten, die mindestens der Verformbarkeit in destilliertem Wasser (vgl. Kapitel 4.2.2) entspricht.

Im Vergleich zu den zyklischen Belastungen in destilliertem Wasser zeigt sich im Vakuum eine deutlich veränderte Verformbarkeit der Polyelektrolytbeschichtungen. Bereits nach wenigen Belastungszyklen entstanden die in Abbildung 4.26 (a) dargestellten rissförmigen Defekte mit einer Länge von etwa $50 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$ und einer Breite von $1 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$. Durch Korrelation mit der nachträglich bestimmten Mikrostruktur war kein deutlicher Zusammenhang erkennbar. Die relative

Orientierung der Defekte von 50° - 65° relativ zur Belastungsrichtung lässt jedoch auf einen Einfluss der Dehnungsbänder entsprechend Abbildung 4.9 schließen. Offensichtlich waren wiederholt auftretende Dehnungslokalisationen im Bereich der Dehnungsbänder zur Defektbildung ausreichend, was auf eine deutliche Reduzierung der Verformbarkeit der Polyelektrolytschichten im Vergleich zur Verformbarkeit in destilliertem Wasser hindeutet.

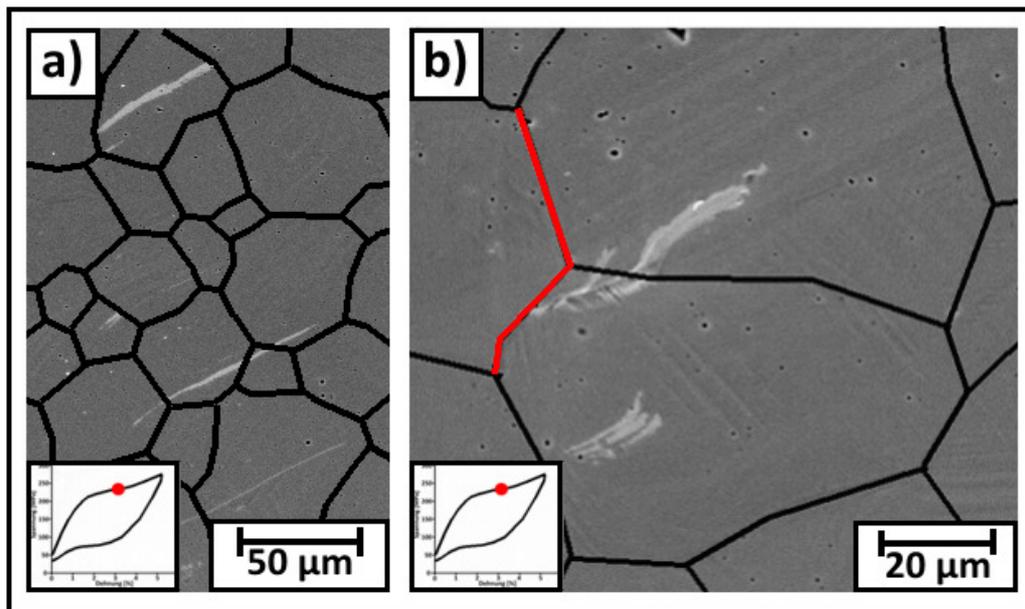


Abbildung 4.26: Rissförmige Defekte mit einer 50° - 65° -Orientierung relativ zur Belastungsrichtung (a) und im Bereich von Korngrenzen (b) nach 300 Belastungszyklen mit $\epsilon_{\max} = 3,5\%$. Die nachträglich mittels EBSD bestimmten Korngrenzen wurden auf den REM-Aufnahmen überlagert. In Abbildung (b) sind die hinsichtlich der theoretischen Umwandlungsdehnungen kritischen Korngrenzen rot markiert. Die Belastungsrichtung ist vertikal (a) bzw. horizontal (b).

Neben der rissförmigen Defektausbildung waren kürzere Defekte nahe der Korngrenzen (Abbildung 4.26 (b)) detektierbar. Es kann dabei vor dem Hintergrund der kritischen theoretischen Dehnungsunterschiede an den rot markierten Korngrenzen eine topografiebedingte Defektbildung vermutet werden. Eine Überprüfung dieser Vermutung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Insgesamt war die Defektdichte bei 10^{-6} mbar in der Kammer des REM deutlich höher als in destilliertem Wasser. Darauf basierend kann von einem ausgeprägten Einfluss der Wasserabsorption auf die Verformbarkeit der Polyelektrolytschichten ausgegangen werden. Allerdings ist bei dem verwendeten

Versuchsaufbau ein zusätzlicher Einfluss der Schichtschädigung durch den Elektronenstrahl nicht auszuschließen.

In HBSS waren unter einmaliger Verformung des Substrates auf $\epsilon_{\max} = 5\%$, wie in den anderen betrachteten Umgebungsmedien, keinerlei Defekte detektierbar. Es kann festgehalten werden, dass die untersuchten $[\text{PAH}/\text{PAA}]_{10}$ -pH7 Schichten unabhängig von Wasserabsorption und Salzgehalt der Lösung extrem hohe Verformungsgrade unter monotonen Belastungsbedingungen ertragen können. Nach zyklischer Belastung mit $\epsilon_{\max} = 3,5\%$ bildeten sich in HBSS nur minimale Schichtdefekte aus. Daraus kann eine verbesserte Verformbarkeit der Polyelektrolytfilme im Vergleich zu destilliertem Wasser abgeleitet werden. Um dennoch die Defektbildung in HBSS eindeutig darstellen zu können, wurde die Dehnungsamplitude unter zyklischer Belastung auf $\epsilon_{\max} = 5\%$ erhöht. Entsprechend Abbildung 4.25 konnte unter diesen Belastungsparametern von höheren topografieinduzierten Dehnungen an den Korngrenzen ausgegangen werden.

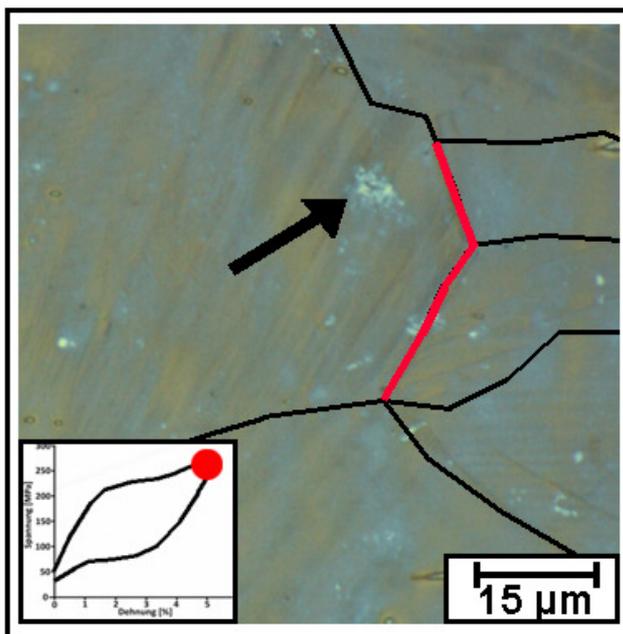


Abbildung 4.27: Defekte in einer $[\text{PAH}/\text{PAA}]_{10}$ -pH7 Beschichtung nach 300 Belastungszyklen mit $\epsilon_{\max} = 5\%$ in HBSS [Lac11]. Die nachträglich mittels EBSD bestimmten Korngrenzen wurden auf die CLSM-Aufnahmen überlagert, die hinsichtlich der theoretischen Umwandlungsdehnungen kritischen Korngrenzen sind rot markiert. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Tatsächlich entstanden bei höheren Dehnungsamplituden Defekte, die insbesondere entlang „kritischer“ Korngrenzen erkennbar waren. Der in Abbildung 4.27 markierte

Defekt liegt innerhalb eines Topografieunterschiedes von ca. 500 nm (vgl. Abbildung 4.28) und kann daher als topografieinduziert eingestuft werden. Im Vergleich zur zyklischen Belastung der [PAH/PAA]₁₀ -pH7 Filme in destilliertem Wasser haben die detektierbaren Defekte trotz der höheren Dehnung deutlich kleinere Abmaße (vgl. Abbildung 4.21), die Defektdichte war außerdem geringer als in den anderen untersuchten Umgebungsmedien. Die Ursache für die offensichtliche Verbesserung der Verformbarkeit könnte die zusätzliche Plastifizierung der Polyelektrolytschichten durch Salzionen sein, die in Kapitel 5 ausführlicher diskutiert wird.

4.2.4. Defektbildung in modifizierten Schichten

Nachdem der zugrundeliegende Defektbildungsmechanismus dargelegt (vgl. Kapitel 4.2.2) und der Einfluss verschiedener Umgebungsmedien auf die Verformbarkeit der [PAH/PAA]₁₀ -pH7 Filme (vgl. Kapitel 4.2.3) erläutert wurde, sollten mögliche Verbesserung der Verformbarkeit der Polyelektrolytfilme durch die in Kapitel 2.4 dargestellten Modifikationen untersucht werden. In Kapitel 4.2.1 wurde aufgezeigt, dass die Modifizierung hinsichtlich der Umwandlung der Bindungstypen durch Wärmebehandlung als auch die Einbindung der Schichtsilikate erfolgreich durchführbar war. Die Verformbarkeit der modifizierten Schichten wurde ausschließlich in HBSS untersucht, weil dieses Umgebungsmedium die höchste Verformbarkeit der Beschichtungen erlaubt und für mögliche Anwendungen der Polyelektrolytbeschichtungen in der Medizintechnik von technischer Relevanz ist. Als Substrate wurden sowohl vielkristalline Proben als auch [111] und [101] Einkristalle verwendet, um für jede Schichtmodifikation auch den Einfluss der Substrateigenschaften bestimmen zu können. Aufgrund der Erfahrung der in-situ Versuche in HBSS wurde die Dehnung bei zyklischer Belastung mit $\epsilon_{\max} = 5\%$ gewählt. An vielkristallinen Proben wurden 300 Zyklen, an Einkristallen nur 50 Zyklen durchgeführt. Mehr Zyklen waren aufgrund der Versagensempfindlichkeit und zunehmenden Restdehnung der Einkristalle (vgl. Abbildung 4.5) nur schwer realisierbar, außerdem konnte aufgrund der hohen Topografieausbildung an Phasengrenzen (vgl. Kapitel 4.1.4) ohnehin von einer beschleunigten Defektbildung ausgegangen werden.

Um eine Vergleichbarkeit der Schichtmodifikationen auf vielkristallinem Substrat gewährleisten zu können, wurden die defektbehafteten Oberflächen nachträglich

hinsichtlich ihrer Topografieausbildung charakterisiert. Bei den Einkristallen kann von den Topografien in Abbildung 4.14 und 4.15 ausgegangen werden, weil für alle in-situ Versuche auf einkristallinem Substrat exakt diese Proben verwendet wurden. Die Proben wurden lediglich zwischen den verschiedenen Schichtapplikationen elektrolytisch.

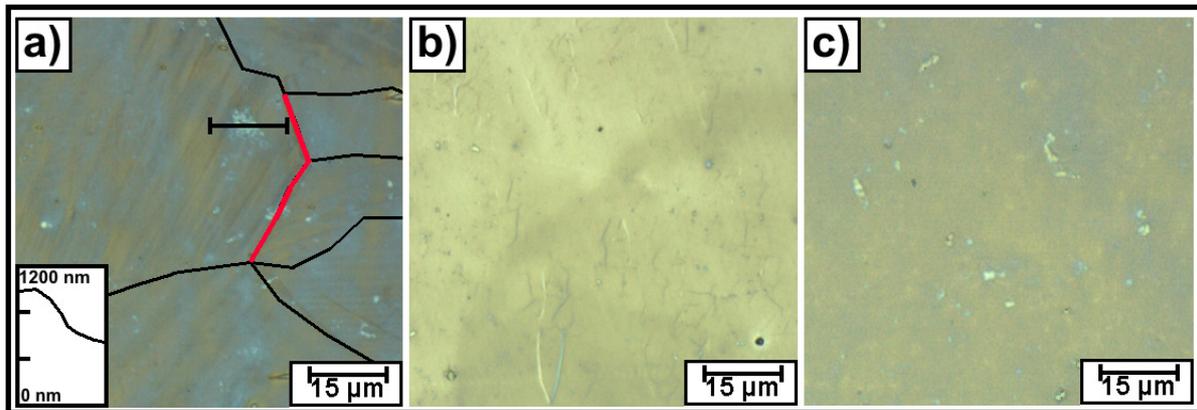


Abbildung 4.28: Defekte in einer $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 Beschichtung nach 300 Belastungszyklen mit $\epsilon_{max} = 5\%$ in HBSS auf vielkristallinem Substrat (a) und nach 50 Zyklen auf $[111]$ -orientiertem (b) und $[101]$ -orientiertem einkristallinem Substrat (c) $[Lac11]$. Für (a) sind die mittels EBSD bestimmten Korngrenzen auf die CLSM-Aufnahme überlagert und der Topografieverlauf bei $\epsilon = 5\%$ entlang der schwarzen Linie angegeben. Bei (b) und (c) werden die in Abbildung 4.14 und 4.15 dargestellten Topografieverläufe unterstellt. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Als Referenz sind in Abbildung 4.28 die Oberflächen $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 beschichteter vielkristalliner (a), $[111]$ -orientierter (b) und $[101]$ -orientierter einkristalliner Substrate nach Verformung in HBSS abgebildet. Das Ergebnis der Verformung auf vielkristallinen Proben wurde bereits in Kapitel 4.2.3 erläutert. Dagegen zeigt sich auf $[111]$ -orientiertem einkristallinem Substrat eine deutlich erhöhte Defektdichte. Rissartige Defekte bilden sich insbesondere entlang der in Abbildung 4.14 dargestellten Topografien. Es wird deutlich, dass trotz der geringeren Zyklenzahl die höheren Topografien zu beschleunigter Defektbildung führen und damit als grundlegend für die Defektbildung in applizierten Beschichtungen bezeichnet werden können. Auf $[101]$ -orientierten Einkristallen ist die Ausrichtung der Defekte weniger eindeutig als bei den $[111]$ -Kristallen. Dies könnte durch die weniger „scharf“ konturierten Topografieausbildungen und den insgesamt etwas geringeren Höhenunterschieden erklärt werden.

Abbildung 4.29 zeigt die Auswirkungen der Wärmebehandlung auf das Verformungsverhalten der Polyelektrolytschichten. Auf vielkristallinem Substrat (a) wurde eine stark erhöhte Defektdichte mit rissförmigen Defekten, meist senkrecht zur Belastungsrichtung, festgestellt. Darüber hinaus war die Schicht an vielen Stellen delaminiert und in Folge des Abspülens mit destilliertem Wasser nach der Entnahme aus der HBSS vollständig von der Substratoberfläche entfernt. Offensichtlich versagten und delaminierten die wärmebehandelten Beschichtungen bereits bei geringer Zyklenzahl, sodass eine permanente Relaxation der Schichten die weitere Defektbildung z.B. entlang kritischer Korngrenzen verhinderte. Eine eindeutige Korrelation der Defektbildung mit mikrostrukturellen Substrateigenschaften war daher nicht möglich.

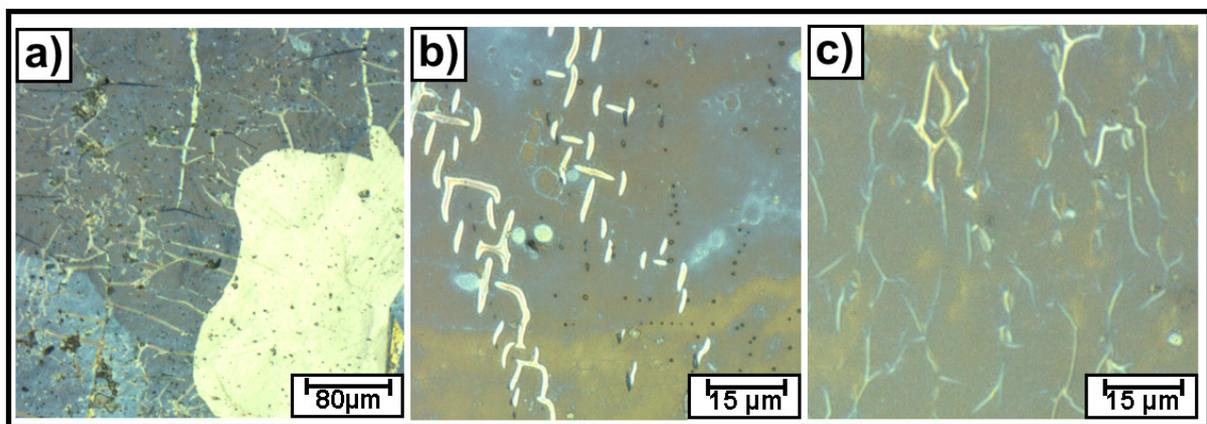


Abbildung 4.29: Defekte in [PAH/PAA]10 –pH7 - wärmebehandelten Beschichtungen nach 300 Belastungszyklen mit $\epsilon_{max} = 5\%$ in HBSS auf vielkristallinem Substrat (a) und nach 50 Zyklen auf [111]-orientiertem (b) und [101]-orientiertem einkristallinem Substrat (c) [Lac11]. Bei (b) und (c) werden die in Abbildung 4.14 und 4.15 dargestellten Topografieverläufe unterstellt. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Dahingegen war ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Topografieentwicklung und der Defektbildung in [PAH/PAA]10 –pH7 - wärmebehandelten Beschichtungen auf [111]-orientiertem einkristallinem Substrat erkennbar (Abbildung 4.29 (b)). Defekte bildeten sich in einer gitterartigen Struktur entlang der phasengrenzeninduzierten Topografie entsprechend Abbildung 4.14. Vollständige Delamination wie bei den Vielkristallen konnte nicht beobachtet werden. Dies könnte durch die höhere Dehnungslokalisierung auf den Einkristallen, aber auch durch die geringere Zyklenzahl erklärt werden. Möglicherweise findet eine teilweise Relaxation schon nach einigen Zyklen, vollständige Delamination aber erst nach

mehreren hundert Zyklen statt. Die Ausprägung der Defekte auf [101]-orientiertem einkristallinem Substrat (Abbildung 4.29 (c)) ist wiederum weniger eindeutig, die Defektdichte allerdings ebenfalls sehr hoch. Der undeutliche Zusammenhang zwischen Defektlokalisierung und Substrateigenschaften erklärt sich auch hier durch die vergleichsweise unscharfe Ausprägung der Oberflächenveränderungen während der pseudoelastischen Verformung des Substrates.

Insgesamt wird durch Abbildung 4.29 deutlich, dass die Verformbarkeit der Polyelektrolytschichten durch die überwiegende Substitution der elektrostatischen durch kovalente Bindungen während der Wärmebehandlung deutlich herabgesetzt wird. Der Versuch, durch eine reduzierte Wärmebehandlungstemperatur von 450 K einen Zwischenzustand mit mehr verbleibenden Carboxygruppen einzustellen war zwar erfolgreich, das Ergebnis der in-situ Versuche in HBSS aber unverändert zu den in Abbildung 4.29 dargestellten Resultaten. Der offensichtlich entscheidende Einfluss der kovalenten Bindungen auf die Verformbarkeit der Polyelektrolytschichten wird in Kapitel 5 ausführlicher diskutiert.

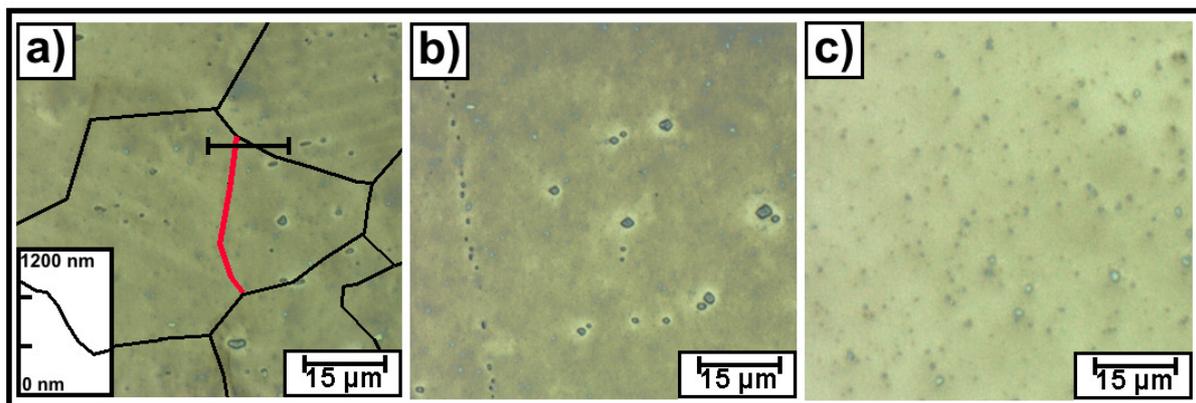


Abbildung 4.30: Defekte in einer $[MMT/PAH/PAA]_{10}$ -pH7 Beschichtung nach 300 Belastungszyklen mit $\epsilon_{max} = 5\%$ in HBSS auf vielkristallinem Substrat (a) und nach 50 Zyklen auf [111]-orientiertem (b) und [101]-orientiertem einkristallinem Substrat (c) [Lac11]. Für (a) sind die mittels EBSD bestimmten Korngrenzen auf die CLSM-Aufnahme überlagert und der Topografieverlauf bei $\epsilon = 5\%$ entlang der schwarzen Linie angegeben. Bei (b) und (c) werden die in Abbildung 4.14 und 4.15 dargestellten Topografieverläufe unterstellt. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Ein positiver Einfluss der MMT-Partikel innerhalb der Polyelektrolytfilme leitet sich anhand der in Abbildung 4.30 gezeigten Oberflächenaufnahmen nach zyklischer Belastung auf vielkristallinem (Abbildung 4.30 (a)) wie auf einkristallinem Substrat

(Abbildung 4.30 (b) und (c)) ab. Auf vielkristallinem Substrat konnte trotz des beispielhaft dargestellten maximalen Topografieverlaufes entlang einer „kritischen“ Korngrenze keine Defektbildung detektiert werden. Eine deutlich verbesserte Verformbarkeit wurde auch auf den einkristallinen Substraten beobachtet. Unabhängig von kristallografischer Orientierung und damit der Ausprägung der Oberflächentopografie konnten nach 50 Belastungszyklen mit $\epsilon_{\max} = 5\%$ keine Defekte festgestellt werden. Die winzigen hellen Punkte in Abbildung 4.30 stellen Artefakte aus dem Beschichtungsprozess dar und resultieren daher nicht aus der pseudoelastischen Verformung der Substrate. Um die erstaunliche Verformbarkeit der $[\text{MMT}/\text{PAH}/\text{PAA}]_{10} - \text{pH7}$ Beschichtungen auch auf der Nano-Skala zu bestätigen, wurden AFM-Messungen an den in Abbildung 4.30 dargestellten Oberflächen im Anschluss an die in-situ Versuche durchgeführt.

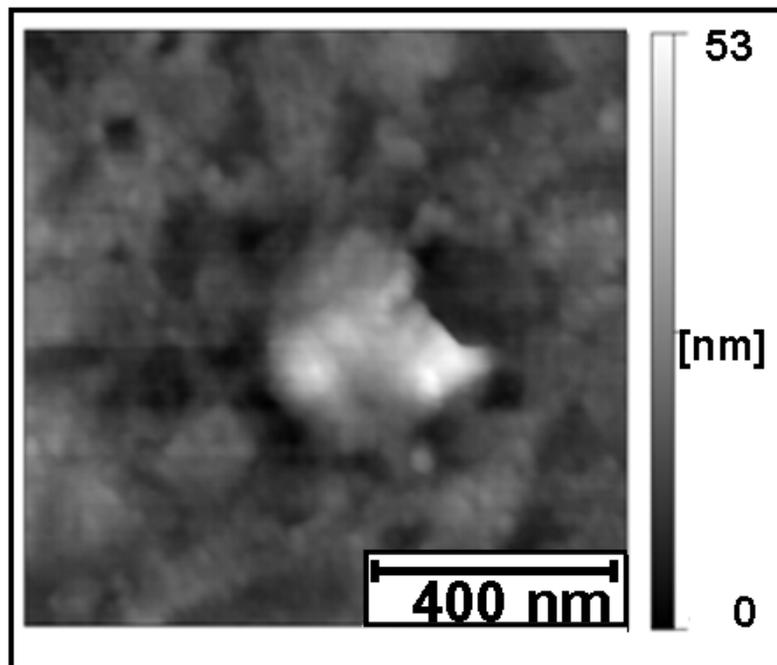


Abbildung 4.31: AFM-Oberflächentopografie von $[\text{MMT}/\text{PAH}/\text{PAA}]_{10} - \text{pH7}$ nach 300 Belastungszyklen mit $\epsilon_{\max} = 5\%$ in HBSS, gemessen am TMC [Lac11]. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Die $[\text{MMT}/\text{PAH}/\text{PAA}]_{10} - \text{pH7}$ beschichtete Oberfläche in Abbildung 4.31 zeigte im Vergleich zum Zustand vor der zyklischen Belastung (vgl. Abbildung 4.20) eine Aufrauung auf eine quadratische Rauheit von $R_q = 6,7\text{ nm}$. Die Aufrauung könnte durch Quellen der Beschichtung in der HBSS, durch minimale verbleibende Oberflächentopografien im Substrat oder aber durch Ablagerungen aus der HBSS

hervorgerufen worden sein. Die wesentliche Feststellung, die durch weitere AFM-Messungen bestätigt wurde, ist, dass keine Nanodefekte in der $[MMT/PAH/PAA]_{10}$ – pH7 Beschichtung mittels AFM feststellbar sind und damit der positive Einfluss der Silikate auf die Verformbarkeit der Filme bestätigt wird.

Das Ergebnis der nachträglichen Wärmebehandlung von $[MMT/PAH/PAA]_{10}$ – pH7 Beschichtungen ist in Abbildung 4.32 abgebildet. Bedingt durch die kovalenten Bindungen zeigte diese Filmmodifikation unter zyklischer Belastung auf vielkristallinem Substrat in HBSS ebenfalls rissartige Defektbildung, vorwiegend senkrecht zur Belastungsrichtung (Abbildung 4.32 (a)). Ein Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Defektbildung ist nicht zu erkennen. Im Gegensatz zur ausschließlich wärmebehandelten Modifikation in Abbildung 4.29 konnte vollständige Delamination nicht festgestellt werden. Eine vergleichsweise verbesserte Verformbarkeit verdeutlicht auch die beschichtete Oberfläche auf $[111]$ -orientiertem einkristallinem Substrat nach zyklischer Belastung in HBSS (Abbildung 4.32 (b)). Anstelle der gitterartigen Defekte entlang der maximalen Topografieausprägung sind nur vereinzelte Defekte erkennbar. Eine Überprüfung auf $[101]$ -orientiertem einkristallinen Substrat war nicht möglich, weil das Substrat bereits nach wenigen Zyklen versagte. Der positive Einfluss der MMT-Partikel auf die Verformbarkeit der Polyelektrolytfilme wird in Kapitel 5 diskutiert.

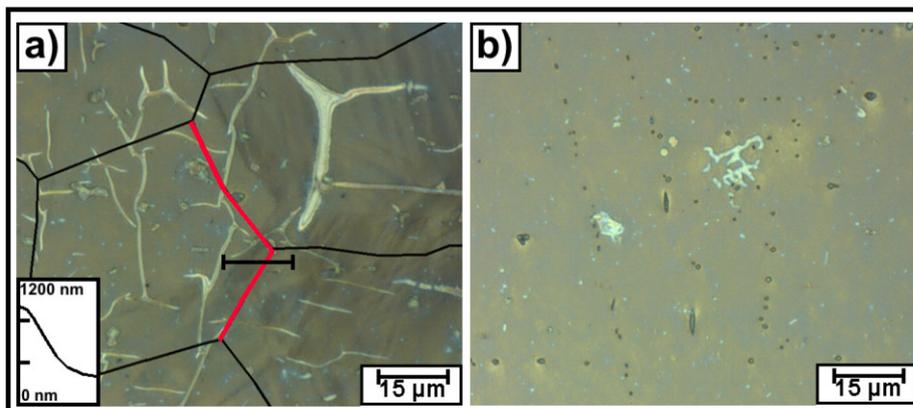


Abbildung 4.32: Defekte in zusätzlich wärmebehandelten $[MMT/PAH/PAA]_{10}$ –pH7 Beschichtungen nach 300 Belastungszyklen mit $\epsilon = 5_{max}$ % in HBSS auf vielkristallinem Substrat (a) und nach 50 Zyklen auf $[111]$ -orientiertem einkristallinem Substrat (b) [Lac11]. Für (a) sind die mittels EBSD bestimmten Korngrenzen auf die CLSM-Aufnahme überlagert und der Topografieverlauf bei $\epsilon = 5$ % entlang der schwarzen Linie angegeben. Bei (b) wird der in Abbildung 4.17 dargestellte Topografieverlauf unterstellt. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

4.2.4. Defektbildung bei erhöhter Lastspielzahl

Abschließend wurde die Zahl der Belastungszyklen auf $N = 2000$ erhöht, um die Gültigkeit der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Defektbildungsmechanismen in den Bereich technisch relevanterer Belastungsparameter zu übertragen. Die zyklische Verformung wurde wiederum mit $\epsilon_{\max} = 5\%$ durchgeführt. Die vergleichsweise hohe Zyklenzahl war nur mit vielkristallinen Substraten realisierbar. Aufgrund der relativ geringen verfügbaren Dehnrate des Lastrahmens wurden die Versuche bis $N = 2000$ in der servohydraulischen Prüfmaschine mit den in Kapitel 3.2 beschriebenen Versuchsparametern durchgeführt.

In Abbildung 4.33 sind die Ergebnisse der zyklischen Belastung zusammengefasst. Abbildung 4.33 (a) und (b) zeigen die $[\text{PAH/PAA}]_{10} - \text{pH7}$ - Beschichtung vor und nach 2000 Belastungszyklen. Die bereits in Kapitel 4.2.2 erkennbaren Defekte im Bereich von Korngrenzen waren erwartungsgemäß auch nach höherer Zyklenzahl erkennbar, Abbildung 4.33 stellt jedoch das Auftreten eines zusätzlichen Defekt-Typus heraus. In der anfänglich unversehrten Beschichtung bilden sich durch die wiederholte pseudoelastische Deformation auch Defekte im gesamten Oberflächenbereich, unabhängig von den Korngrenzen. Diese Defekte sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme des CLSM nicht gut zu erkennen, daher ist Abbildung 4.33 (b) zur Hälfte im Intensitätsmodus des CLSM dargestellt. Die gut erkennbaren, rissartigen Defekte sind überwiegend in einem ca. 65° - Winkel zur Belastungsrichtung angeordnet. Daher kann diese Art der Defektbildung vermutlich auf die akkumulierte topografieinduzierte Dehnung entlang der Phasengrenzen innerhalb der Körner (vgl. Abbildung 4.12 und 4.13) zurückgeführt werden, die bei 300 Belastungszyklen noch nicht zur Defektbildung führte.

Die pseudoelastische Verformung von $[\text{PAH/PAA}]_{10} - \text{pH7}$ - wärmebehandelten Polyelektrolytfilmen (Abbildung 4.33 (c) und (d)) resultierte in einer Defektdichte die der nach $N = 300$ beobachteten Defektdichte ähnlich war. Die dargestellten rissartigen Defekte sind vorwiegend senkrecht zur Belastungsrichtung orientiert und weisen keinen erkennbaren Zusammenhang mit der Mikrostruktur des Substrates auf. Die Mikrostruktur des unterliegenden Substrates ist in Abbildung 4.33 (c) und (d) aufgrund eines Anlaufens der elektropolierten und beschichteten Oberflächen während der Wärmebehandlung zu erkennen. Dieser Effekt wurde während vorangehender Schichtapplikationen und Modifikationen nicht beobachtet. Stark defektbehaftete Bereiche wechseln sich mit augenscheinlich unversehrten Bereichen

ab. Bereiche vollständiger Delamination wurden auch nach 2000 Zyklen beobachtet (hier nicht dargestellt). Die Dichte der Defekte war insgesamt ähnlich der nach 300 Zyklen, wodurch die Annahme der frühzeitigen Relaxation der Filme durch intensive Defektbildung und Delamination unterlegt wird.

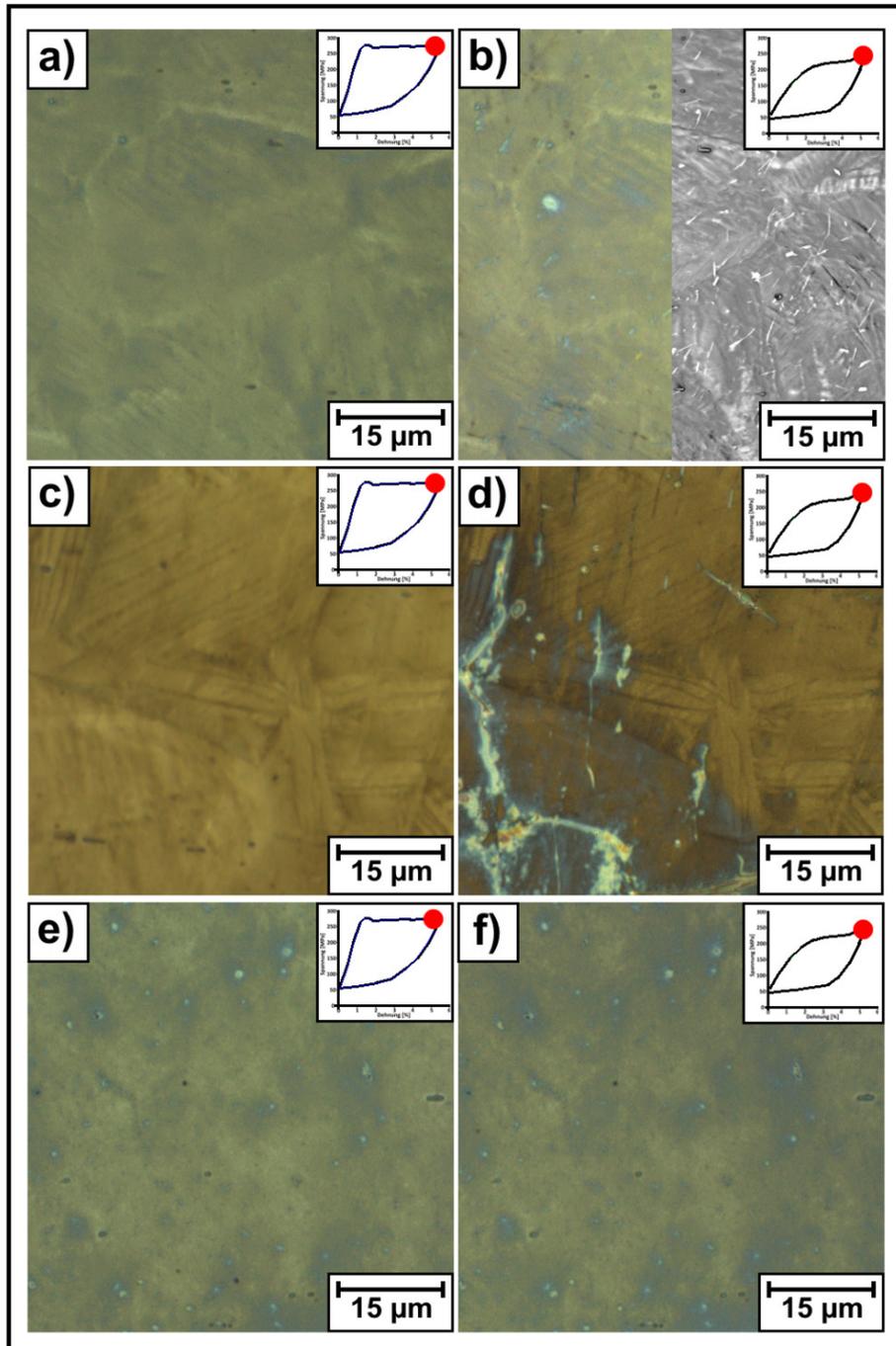


Abbildung 4.33: Oberflächenaufnahmen vor und nach 2000 Belastungszyklen mit $\epsilon_{max} = 5\%$ in hoher Luftfeuchte auf $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 (a) und (b), $[PAH/PAA]_{10}$ -pH7 – wärmebehandelten (c) und (d) sowie $[MMT/PAH/PAA]_{10}$ -pH7 beschichteten Vielkristallen (e) und (f). Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Die extrem hohe Verformbarkeit der [MMT/PAH/PAA]₁₀ –pH7 Filme kann auch auf 2000 Belastungszyklen übertragen werden. Abbildung 4.33 zeigt die beschichtete Probenoberfläche vor (e) und nach (f) der zyklischen pseudoelastischen Deformation des Substrates. Neben den herstellungsbedingten Artefakten (winzige helle Punkte) waren, wie in Abbildung 4.33 dargestellt, keine Veränderungen der Oberfläche erkennbar.

5 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Charakterisierung der elektroplattierten und der beschichteten Substrate zeigten einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Defektbildung in dünnen Polyelektrolytschichten und den Oberflächentopografien während der pseudoelastischen Verformung. Der beschriebene Defektbildungsmechanismus soll vor dem Literaturhintergrund diskutiert und die Ursachen der Topografieentwicklung mit den mikrostrukturellen Vorgängen während der spannungsinduzierten Phasenumwandlung in NiTi verbunden werden (Kapitel 5.1). Weiterhin wird der Einfluss der makroskopischen Belastungsparameter auf die Defektbildung betrachtet (Kapitel 5.2). Der neben dem grundsätzlichen Defektbildungsmechanismus und der makroskopischen Belastung anwendungsrelevante Einfluss der Schichtchemie der untersuchten modifizierten Polyelektrolytbeschichtungen und der Absorption von Wasser bzw. Salzionen während der Immersion in körperflüssigkeitsähnlichen Medien wird abschließend in Kapitel 5.3 diskutiert.

5.1. Mikrostruktureller Einfluss auf die Defektbildung

Bisherige Studien an Beschichtungen für NiTi-Legierungen aus keramischen Materialien wie TiN-, ZrO₂- und Al₂O₃ [Che06, Sui06, Xu09] zeigten zwar Verbesserungen hinsichtlich des Korrosionsschutzes der Oberflächen, der Fall mechanischer Belastung wurde dabei aber vernachlässigt. Verformbarkeitsuntersuchungen an beschichtetem NiTi durch Heßing et al. [Heß08] zeigten, dass die verwendeten metallischen und keramischen Beschichtungssysteme bereits bei monotonen makroskopischen Dehnungen von ca. 3 % versagten. Eine Korrelation der Defektbildung mit phasenumwandlungsinduzierten Oberflächenveränderungen der NiTi-Substrate findet sich in der Literatur bisher nicht. Sowohl hinsichtlich der dargestellten Verformbarkeit der verwendeten Beschichtungsmaterialien als auch des experimentellen Ansatzes zur Korrelation der Defekte mit Substrateigenschaften erweitert die vorliegende Arbeit daher den Kenntnisstand bezüglich vor Korrosion schützender Beschichtungssysteme auf pseudoelastisch verformbaren NiTi-Substraten.

Die in Kapitel 4.2 aufgezeigte Defektbildung unter zyklischen Belastungsbedingungen konnte durch Korrelation mit CLSM und EBSD-Ergebnissen aus Kapitel 4.1 mit lokaler Topografieentwicklung an Korngrenzen bzw. bei einkristallinen Substraten an Phasengrenzen korreliert werden. Eine mikrostrukturelle Erklärung für die Topografieentwicklung an Korngrenzen während der pseudoelastischen Verformung wurde bereits in Kapitel 4.2.2 eingeführt. Dieser, auf der Orientierungsabhängigkeit der Umwandlungsdehnungen [Seh03] und der Annahme einer Dehnungsbehinderung [Gall00, Miy82] basierende Erklärungsansatz musste der Diskussion vorgezogen werden, um den Fokus der in-situ Versuche in Kapitel 4.2 verständlich festlegen zu können. Die in den Abbildungen 4.23 und 4.25 dargestellten Zusammenhänge zwischen der Defektbildung und den kristallografischen Eigenschaften, bzw. zwischen der Topografieausprägung und den kristallografischen Eigenschaften an Korngrenzen unterlegen diese Annahmen zwar phänomenologisch, eine Validierung konnte aber nur durch zusätzliche EBSD-Aufnahmen erfolgen. Eine experimentelle Kombination aus lokaler Dehnungs-, Topografie- und Kristallografie-messung wurde bereits für die mikrostrukturelle Zuordnung von Oberflächeneffekten durch Versetzungsgleiten in vielkristallinem Titan [Bie09] und Aluminium [Raa03] verwendet, ein hochauflösender und quantifizierender Ansatz wie in Abbildung 5.1 dargestellt ist bisher aber noch nicht durchgeführt worden.

Abbildung 5.1 kombiniert hochaufgelöste in-situ DIC (a), in-situ CLSM-Topografie (b) und in-situ EBSD Messungen (c) an einer Grenze zwischen einem [001]-orientierten (links) und einem [111]-orientierten Korn (rechts). Die Aufnahmen wurden von demselben Oberflächenausschnitt bei einer makroskopischen Dehnung von $\varepsilon = 5\%$ aufgenommen. Bei diesem Dehnungsniveau (vgl. Abbildung 4.16) und dem gegebenen Orientierungsunterschied (vgl. Abbildung 4.25) waren die höchsten Topografieunterschiede zu erwarten. Die eingezeichneten Korngrenzen sind entsprechend Kapitel 4.2.2 klassifiziert und die theoretischen Dehnungsunterschiede nach [Seh03] an den Korngrenzen angegeben. Die kristallografische Abweichung zwischen dem hinsichtlich der Phasenumwandlung ungünstig orientierten [001]- und dem günstig orientierten [111]-Korn entspricht einem theoretischen Dehnungsunterschied von 2%. Vor dem Hintergrund der in Abbildung 4.25 dargestellten Ergebnisse wäre diese Korngrenze unter zyklischer Belastung kritisch hinsichtlich der Defektbildung in einer applizierten Polyelektrolytschicht.

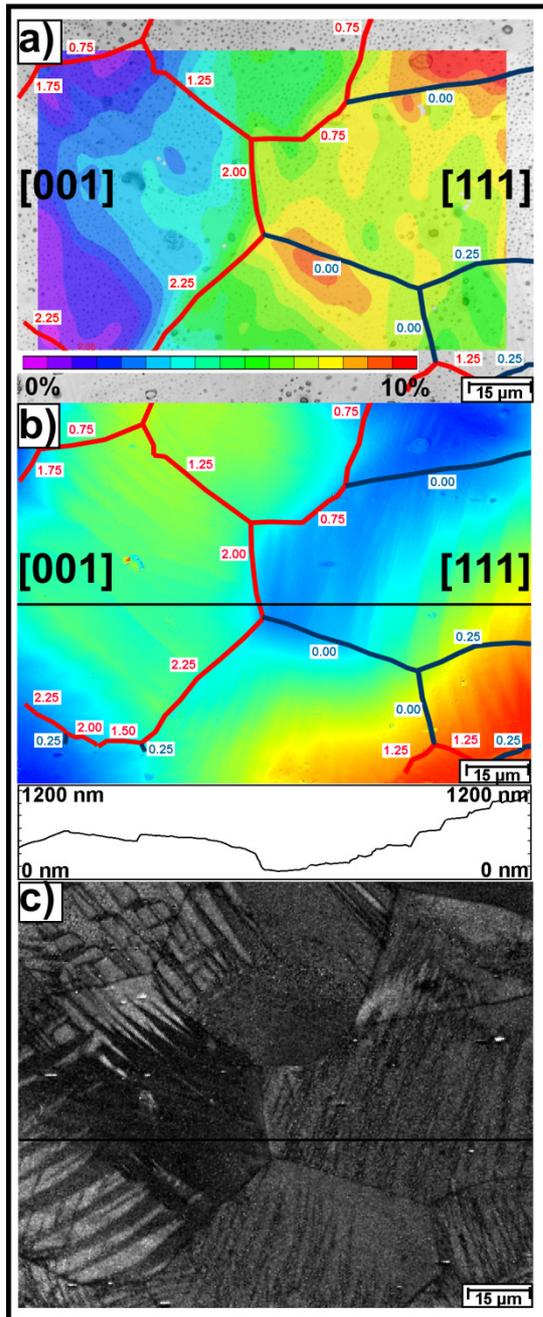


Abbildung 5.1: Hochaufgelöste lokale Dehnungsverteilung (a), Topografieausprägung (b) und EBSD Image Quality-Map (c), aufgenommen bei $\epsilon = 5\%$ [Lac11b]. In (a) und (b) wurden kritische Korngrenzen entsprechend der in Abbildung 4.24 eingeführten Klassifizierung rot eingezeichnet, die theoretischen Dehnungsunterschiede nach Sehitoglu et al. [Seh03] sind zusätzlich angegeben. Der dargestellte Höhenverlauf entspricht dem Verlauf entlang der schwarzen Linien in (b) und (c).

Anhand der lokalen Dehnungsverteilung wird die erwartete Dehnungsanisotropie bestätigt. Während das linke Korn geringe Dehnungen in Belastungsrichtung

aufweist, sind in dem [111]-orientierten Korn lokale Dehnungen von etwa 8 % detektierbar. Auch der in Kapitel 4.1.4 beobachtete Zusammenhang zwischen lokaler Dehnung und Topografie kann durch Abbildung 5.1 (b) bestätigt werden. Entlang der beobachteten Korngrenze kann entsprechend des dargestellten Höhenprofils ein Topografieunterschied von ca. 350 nm detektiert werden. Auf Grundlage einer Querkontraktionszahl von $\nu = 0,33$ [Mem11] für NiTi kann dieser Zusammenhang für die Abbildungen 5.1 (a) und (b) überprüft werden. Unter Annahme eines lokalen Dehnungsunterschiedes ϵ_{xx} von ca. 4 % entlang eines 15 μm messenden Abschnittes über die Korngrenze in der Bildmitte, einer gleichmäßigen Querkontraktion in Y- und Z-Richtung und einer Volumenkonstanz des Gitters während der Umwandlung kann eine Querkontraktionsdifferenz von $\epsilon_{zz} = 1,3$ % zwischen den benachbarten Körnern berechnet werden. Bei einer durchschnittlichen Korngröße von 50 μm kann eine verbleibende vertikale Stärke der angeschliffenen Körner von ca. 25 μm unterstellt werden. Durch Kombination der vertikalen Ausgangslänge und Querkontraktion berechnet sich ein querkontraktionsbedingter Topografieunterschied von 320 nm. Obwohl dieses Ergebnis auf nicht messtechnisch überprüften Annahmen beruht und außerdem die Dehnungsbehinderung durch unterliegende Körner vernachlässigt, unterstreicht es den vermuteten Einfluss der Querkontraktion.

Das Vorhandensein topografieausprägender Dehnungsbehinderungen lässt sich hingegen anhand der in-situ EBSD-Aufnahme in Abbildung 5.1 (c) belegen. Wegen der geringeren Qualität der Beugungsbilder der martensitischen Phase ist eine Unterscheidung der Phasen in Austenit (hell) und Martensit (dunkel) anhand der sogenannten Quality-Map möglich. Erwartungsgemäß ist das [111]-orientierte Korn vollständig martensitisch umgewandelt, während im [001]-orientierten Korn noch austenitische Bereiche detektierbar sind. Als Beleg der Dehnungsbehinderung an Korngrenzen hoher kristallografischer Dehnungsunterschiede findet sich im ungünstig orientierten Korn Martensit, welches von der kritischen Korngrenze ausgeht. Die detektierbaren Varianten haben eine relativ zu den Martensitvarianten im [111]-Korn abweichende Orientierung, was ein „kooperatives“ Umwandlungsverhalten über die Korngrenze hinweg ausschließt [Miy82]. Die vorliegende Phasenumwandlung kann daher nur durch einen Spannungstransfer in Folge der Dehnungsbehinderung an dieser Korngrenze erklärt werden.

Der topografische Einfluss von Phasengrenzen auf die Defektbildung in Polyelektrolytschichten auf einkristallinen Substraten und bei höherer Belastungszahl auch auf Vielkristallen wurde als dominant angenommen. Ein Einfluss der Querkontraktion kann zwar auch hier unterstellt werden, aufgrund der Abweichung zwischen auftretenden Topografieunterschieden an Phasengrenzen in Körnern und Einkristallen sowie während der Hin- und Rückumwandlung (vgl. Kapitel 4.1.4) soll der geometrische Einfluss der während der makroskopischen Verformung ausgebildeten Martensitvarianten durch in-situ EBSD herausgestellt werden. Daher sind in den Abbildungen 5.2 und 5.3 in-situ EBSD-Aufnahmen von vielkristallinem bzw. einkristallinem Substrat zusammengefasst. Die Aufnahmen wurden in denselben Probenausschnitten und bei den gleichen makroskopischen Dehnungsniveaus wie die Topografieaufnahmen in den Abbildungen 4.12 bis 4.15 (Kapitel 4.1.4) aufgenommen.

Bedingt durch die geringen Orientierungsunterschiede zu den benachbarten Körnern der in Abbildung 5.2 abgebildeten Körnern sind ausgeprägte Korngrenzeneffekte nicht erkennbar und eine Fokussierung auf phasengrenzeninduzierte Topografien damit zulässig. Die in Kapitel 4.1.4 detektierten Topografieverteilungen können anhand der Abbildung 5.2 tatsächlich mit Martensitvarianten innerhalb der Körner in Zusammenhang gebracht werden. Während der Hinumwandlung entstehen in der [111]-Orientierung (a) zwei Martensitvarianten. Die dominante Variante zeigt eine relative Orientierung zur Belastungsrichtung von ca. 60 ° und ist wenige Mikrometer breit. Auf Grundlage der EBSD-Auswertung und der Ergebnisse von [Tir08] konnte diese Variante als [1-11]-B19' identifiziert werden. Während der Rückumwandlung ist ausschließlich diese Variante in breiterer Ausprägung erkennbar.

In dem [101]-orientierten Korn waren zwei Martensitvarianten sowohl während der Hin- (c) als auch während der Rückumwandlung (d) erkennbar. Eine eindeutige kristallografische Zuordnung der Varianten war nicht möglich. Dies könnte durch extrem hohe elastische Verzerrungszustände im Bereich der Phasengrenzen begründet sein, die durch die „gefächerte“ Ausprägung bzw. das spitze Auslaufen der Varianten [Fen08] deutlich werden. Insgesamt waren die Varianten bei gleichem makroskopischem Dehnungsniveau etwas breiter ausgebildet als im [111]-Zustand.

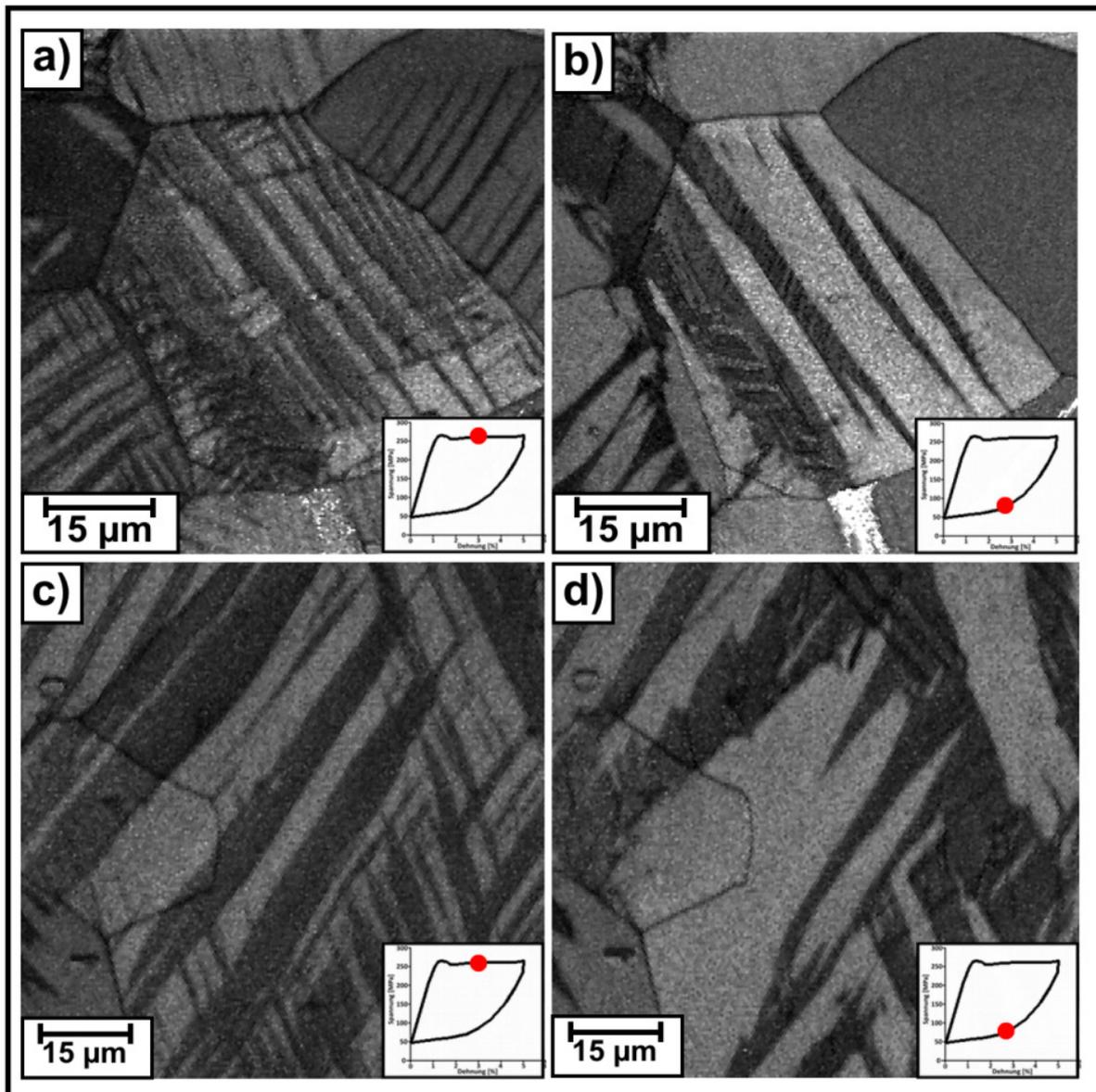


Abbildung 5.2: Hochaufgelöste in-situ EBSD-Aufnahmen von vielkristallem Substrat mit $[111]$ -orientiertem Korn (a) und (b) bzw. $[101]$ -orientiertem Korn (c) und (d) jeweils in der Bildmitte $[Lac11]$. Die EBSD Analyse wurde während der Hin- (a) und (c) bzw. Rückumwandlung (b) und (d) in den Probenbereichen entsprechend der Abbildungen 4.12 und 4.13 aufgenommen. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Die Detektion der Phasen während der pseudoelastischen Umwandlung mittels EBSD war bei einkristallinen Substraten aufgrund der geringeren Probenlänge (vgl. Kapitel 3.1) und der daraus resultierenden schlechteren Qualität der erzeugbaren Beugungsbilder erschwert. Diese experimentellen Erschwernisse konnten durch ergänzende CLSM-Messungen überwunden werden. Aufgrund der Abwesenheit von korngrenzeninduzierter Topografie konnten die Phasen auf den elektroplierten

Oberflächen gut anhand der CLSM-Intensitätsbilder unterschieden werden, wie die Übergänge zwischen EBSD und Intensitätsbildern in Abbildung 5.3 (a) und (d) verdeutlichen.

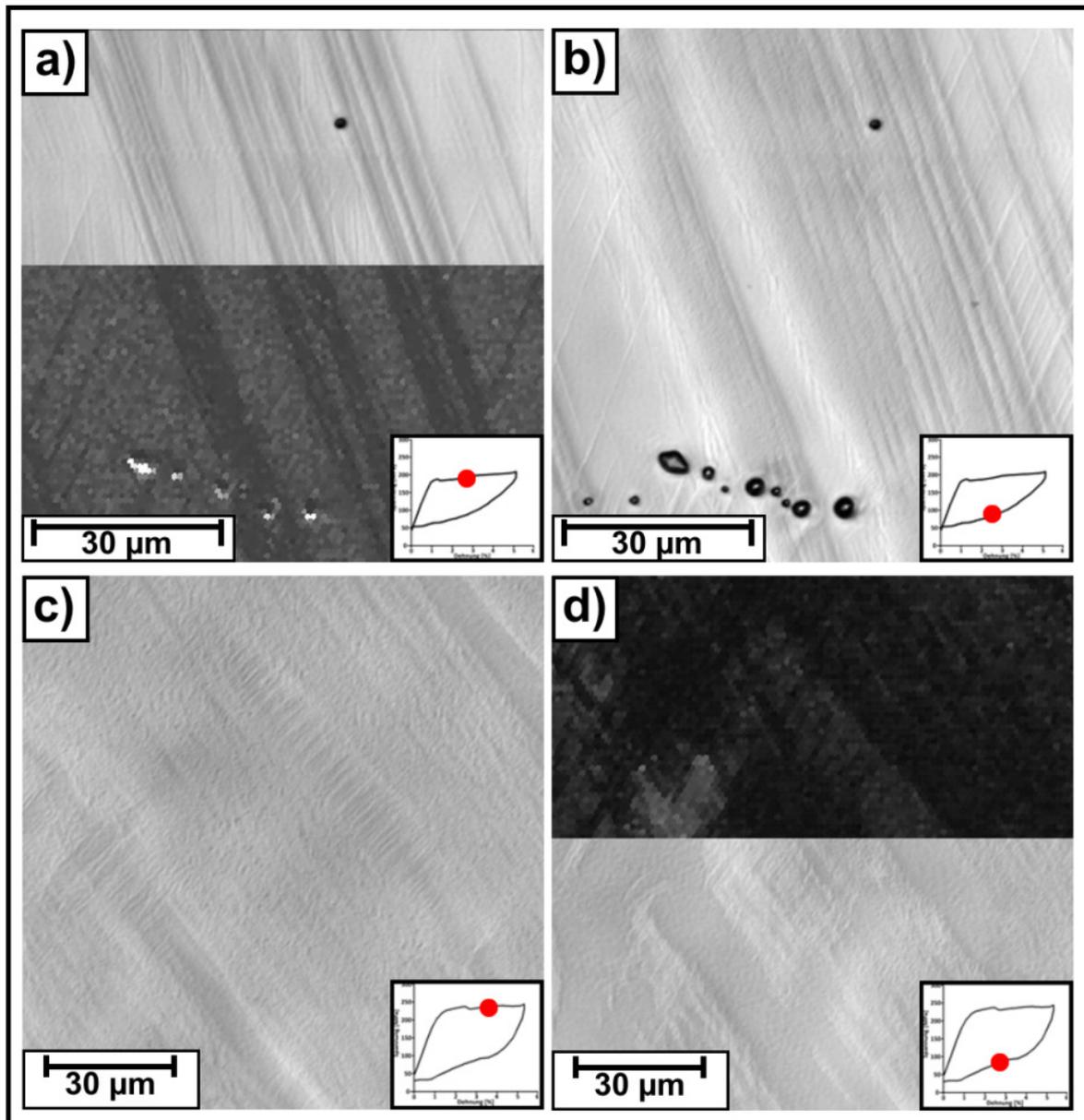


Abbildung 5.3: Hocho aufgelöste in-situ EBSD-Aufnahmen von einkristallinem [111]-orientierten (a) und (b) bzw. [101]-orientiertem (c) und (d) Substrat [Lac11]. Die EBSD Analyse wurde während der Hin- (a) und (c) bzw. Rückumwandlung (b) und (d) in den Probenbereichen entsprechend der Abbildungen 4.14 und 4.15 aufgenommen. Die Belastungsrichtung ist horizontal.

Auf den einkristallinen, [111]-orientierten Substraten konnte eine dominante Martensitvariante mit einer 60 °-Orientierung zur Belastungsrichtung detektiert

werden. Aufgrund der Orientierungsbeziehungen kann wie im [111]-Korn von der [1 -1 1]-B19'-Variante ausgegangen werden. Bei Rückumwandlung (Abbildung 5.3 (b)) war wiederum diese Variante in einer breiteren Ausprägung erkennbar. Während dieses makroskopischen Dehnungszustandes wurden entlang der dargestellten Mikrostruktur maximale Topografien von etwa 800 nm gemessen, vgl. Abbildung 4.14.

Die vorliegende Mikrostruktur während der Hin- und Rückumwandlung eines [101]-orientierten Einkristalles ist in Abbildung 5.3 (c) und (d) dargestellt. Es sind mehrere Varianten erkennbar, deren Ausprägung allerdings im Vergleich zur [111]-Orientierung weniger deutlich ist. Diese Beobachtung könnte die weniger scharf abgegrenzte Dehnungs- (Abbildung 4.8 (c) und (d)), Topografie (Abbildung 4.15) und Defektverteilung (vgl. z.B. Abbildung 4.29) auf [101]-Einkristallen erklären. Nebenbei begründet sich aus der offensichtlichen Interaktion der Martensitvarianten und der entsprechenden Dissipation elastischer Energie die im Vergleich zur [111]-Orientierung geweitete Hysterese des Spannung-Dehnung Verhaltens, (vgl. Abbildung 4.5).

Die Geometrie von Martensitvarianten und der Zusammenhang mit der Topografie an den Phasengrenzen ist auch in anderen Studien diskutiert worden. Die Geometrie der vorliegenden Martensitvarianten selbst ist demnach maßgeblich abhängig von der Höhe der elastischen Verzerrungsenergie und der Grenzflächenenergie entlang der Austenit – Martensit Phasengrenzen [Fen08, Mac05, Mes00]. Dabei stehen die Grenzflächenenergie, also die Oberflächenenergie zwischen austenitischer und martensitischer Phase und die Verzerrungsenergie in direktem Wechselspiel zueinander [Fen08]. Breitere Martensitvarianten erhöhen die elastische Verzerrungsenergie durch einen höheren Akkommodationsbedarf an den Phasengrenzen, während bei gleichem makroskopischem Verformungsgrad mehrere, schmalere Varianten die Oberflächenenergie des Systems erhöhen. Die elastische Verzerrungsenergie kann in der vorliegenden Arbeit nicht abgeschätzt werden, da zur experimentellen Bestimmung aufwändige Verfahren wie die Neutronen-Beugung [Sch04] eingesetzt werden müssten. Dagegen ist eine Argumentation anhand der Grenzflächenenergie der Martensitvarianten auf Grundlage der in den Abbildungen 5.2 und 5.3 abgebildeten Martensitmorphologien durchführbar. Anhand der Abbildungen kann zunächst festgestellt werden, dass Korngrenzen ein Hindernis für das Wachstum von Martensitvarianten darstellen und

damit die Länge der Martensitvarianten maßgeblich von der Korngröße bei Vielkristallen und von der Probengeometrie und der Neigung der Varianten bei Einkristallen abhängt. Es resultieren variierende Variantenlängen von wenigen Mikrometern bis in den Millimeter-Bereich. Eine Reduzierung der Grenzflächenenergie kann daher nur durch die Breite und Anzahl der Varianten erzielt werden. Aus dem Zusammenspiel der Grenzflächen- und elastischen Verzerrungsenergie resultieren dabei breitere Martensitvarianten in Einkristallen im Vergleich zu den Vielkristallen und breitere Varianten während der Rück- relativ zur Hinumwandlung. Der Zusammenhang zwischen der Variantenbreite und der Topografie kann anhand Abbildung 2.4 verdeutlicht werden. Bedingt durch die Scherung des Gitters während der Phasenumwandlung bildet sich ein Winkel zwischen der austenitischen und martensitischen Oberfläche aus. Durch AFM-Messungen entlang solcher Phasengrenzen wurden in Abhängigkeit von den ausgebildeten Varianten Neigungen von 4° - 13° detektiert [Liu99b, Liu02]. Unabhängig von der ausgebildeten Variante wurde in geometrischen Betrachtungen der Phasenumwandlung deutlich, dass die Breite der Varianten den maximalen Topografieunterschied bestimmt [Fen08, Liu02, Yan95]. Die rechnerische Überprüfung des Zusammenhangs zwischen Variantenbreite und Topografie bei einer angenommenen Neigung von 4° - 13° führt bei den in dieser Arbeit bestimmten Variantenbreiten zwar zu insgesamt höheren als den gemessenen Werten. Dennoch können die höheren Topografien bei einkristallinen Substraten und während der Rückumwandlung anhand dieses Zusammenhanges durch die detektierten Martensitvarianten in den Abbildungen 5.2 und 5.3 erklärt werden. Um den genauen Einfluss der inneren Struktur der Varianten, insbesondere im Fall der undeutlichen Ausprägung der $[101]$ -Orientierung bestimmen zu können, wären hochauflösende TEM Aufnahmen notwendig, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Die Bedeutung der phasenumwandlungsinduzierten Topografiebildung für die Defektbildung in applizierten Polyelektrolytschichten wird durch zwei weitere experimentelle Arbeiten untermauert. Feng et al. [Fen08] haben an NiTi-FGL demonstriert, dass die Topografieausprägung an Phasengrenzen unter zyklischer Belastung stabil auftritt. Weiterhin haben Tirry et al. [Tir08] anhand von in-situ TEM aufgezeigt, dass sich Martensitvarianten wiederholt an den gleichen Entstehungsorten ausbilden. Damit kann festgehalten werden, dass die dargestellte

topografieinduzierte Dehnung an Phasengrenzen lokalisiert und während der zyklischen Verformung stabil auftritt. Die Stabilität der korngrenzeninduzierten Effekte wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt (vgl. Kapitel 4.1).

Neben der mikrostrukturellen Begründung der topografieinduzierten Defektbildung können aus den dargestellten Zusammenhängen auch Rückschlüsse für eine Optimierung der Substrate hinsichtlich der Minimierung von Defektbildung in applizierten Schichten gezogen werden. Die Topografieausbildung an Phasengrenzen kann vor dem Hintergrund der diskutierten Ergebnisse indirekt über die Korngröße bzw. Bauteilgröße eingestellt werden. Korngrenzeninduzierte Effekte müssten sich durch Reduzierung der kristallografischen Orientierungsabweichungen mittels ausgeprägter Texturierung der Proben, hinsichtlich des makroskopischen Spannung-Dehnung-Verhaltens bevorzugt entlang der [111]-Richtung, reduzieren lassen. Eine [111]-Einkristallen ähnliche Spannung-Dehnung-Antwort und eine Reduzierung der Dehnungsbehinderung an Korngrenzen wurde von Gall et al. [Gall00] an ausgeprägt [111]-texturierten Proben bereits nachgewiesen. Auf Basis der in dieser Arbeit untersuchten Substratzustände können diese Zusammenhänge allerdings nur angenommen werden, eine Validierung würde einer breiter aufgestellten experimentellen Basis bedürfen.

5.2. Einfluss der makroskopischen Belastung

Vor dem Hintergrund des möglichen Einsatzes polyelektrolytbeschichteter NiTi-Bauteile z.B. als Implantate im menschlichen Körper ist der Einfluss unterschiedlicher makroskopischer Belastungsbedingungen von hoher technischer Relevanz. Hinsichtlich der in dieser Arbeit verwendeten uniaxialen Zugbelastungen sind zunächst die Höhe der aufgetragenen makroskopischen Dehnungen und die Zahl der Belastungszyklen zu betrachten.

Das in dieser Arbeit verwendete maximale makroskopische Dehnungsniveau von $\epsilon_{\max} = 5\%$ führte zu maximalen, mittels DIC bestimmbaren lokalen Dehnungen von $\epsilon_{xx} = 10\%$ (vgl. Abbildung 5.1) und zu den in Abbildung 4.16 dargestellten Topografieausprägungen. Experimentelle Arbeiten an vielkristallinem NiTi unter Verwendung der DIC-Analyse berichten von lokalen Dehnungen von 5% - 6% bei makroskopischen Dehnungen von $\epsilon = 5\%$ [Daly07] bzw. lokalen Dehnungen von 8% - 9% bei höheren makroskopischen Dehnungen von $\epsilon = 8\%$ [Heß08]. Die

Abweichungen zu den in Abbildung 5.1 dargestellten Ergebnissen erklären sich durch die geringere Auflösung der in den genannten Arbeiten verwendeten experimentellen Verfahren. Die von Sehitoglu et al. [Seh03] berechneten, im vollständig entzwilligten Zustand maximal erreichbaren Dehnungsniveaus von ca. 11 % in [111]-orientierten Kristallen hingegen bestätigen die in dieser Arbeit bestimmten maximalen Dehnungen. Deutlich höhere korngrenzeninduzierte Topografien sind daher bei höheren makroskopischen Dehnungsniveaus nicht zu erwarten. Da die maximalen Topografien an Phasengrenzen während der Hin- bzw. Rückumwandlung festgestellt wurden, kann auch bei einkristallinen Substraten davon ausgegangen werden, dass in der vorliegenden Arbeit kritische uniaxiale makroskopische Belastungszustände hinsichtlich der Defektbildung an Phasengrenzen betrachtet wurden. Eine experimentelle Überprüfung dieser Annahme sollte in anschließenden Arbeiten erfolgen. Deutlich höhere makroskopische Dehnungen als die in der vorliegenden Arbeit aufgebracht sind vor dem Hintergrund experimenteller Studien an pseudoelastischen vielkristallinen NiTi-Substraten allerdings nicht vollständig reversibel realisierbar [Egg04, Wan08].

Die in Kapitel 4.2 dargestellte Defektbildung in applizierten Polyelektrolytschichten macht deutlich, dass eine Schädigung der Schicht nicht durch einmalige plastische Verformung der Polyelektrolytschichten eintritt, sondern eine akkumulierte Schädigung im Bereich topografieinduzierter lokaler Dehnungen beobachtet werden kann. Eine Gesetzmäßigkeit zur Schädigungsakkumulation wie bei der Ermüdung metallischer Werkstoffe [Chr91] ist für die Schädigungsentwicklung in Polyelektrolytschichten nicht bekannt und kann auf Basis der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auch nicht aufgestellt werden. Der Einfluss akkumulierter Schädigung wird aber anhand der Defektbildung unter zyklischen Belastungen bei geringeren makroskopischen Dehnungen (vgl. Abbildung 4.25) deutlich.

Bisherige Arbeiten zu den mechanischen Eigenschaften von Polyelektrolytfilmen betonen die monotonen Eigenschaften wie die Entwicklung des Elastizitätsmoduls oder der Bruchdehnung in Abhängigkeit der Schichtmodifikation [Ale00, Ray03]. Die Schädigungsentwicklung in unterschiedlich modifizierten Schichten unter zyklischen Belastungsbedingungen muss daher vor dem Hintergrund ihrer chemischen Struktur in Kapitel 5.3 diskutiert werden. Eine Betrachtung zyklischer Verformungsvorgänge, wie in dieser Arbeit durchgeführt, ist vor dem Hintergrund der Belastungssituationen

an Langzeitimplantaten, die im menschlichen Körper bis zu $3,5 \times 10^7$ Belastungszyklen [Rie02] ertragen, von hoher technischer Relevanz. Die Höhe der gewählten Dehnungsamplituden war dabei allerdings deutlich im Bereich der Kurzzeitfestigkeit des Substrates angesiedelt. Bei entsprechend hohen Dehnungsamplituden sind maximal einige tausend Bruchlastspielzahlen zu erwarten [Due99]. An diese Arbeit anschließende Versuche im Bereich technisch relevanter Langzeitfestigkeiten sollten entsprechend unter Verwendung kleinerer Dehnungsamplituden durchgeführt werden.

Neben der Dehnungsamplitude und der Zyklenzahl sind hinsichtlich technischer Anwendungen die Spannungszustände im Substrat von grundsätzlichem Interesse. Die mechanische Belastung eines Bauteils wird im Betrieb nur selten zu uniaxialen Zugbelastungen führen. Durch Biegung können z.B. gleichzeitig Zug- und Druckbelastungen in gegenüberliegenden Fasern auftreten. Durch ausreichend hohe Druckspannungen werden in NiTi-Legierungen analog zu Zugspannungen B2 – B19' Phasenumwandlungen induziert, die eine im Vergleich zur Zugbelastung abweichende Variantenaktivierung aufweisen [Mao08]. Auch unter Druckbeanspruchungen weisen NiTi-Legierungen dabei eine ausgeprägte Dehnungsanisotropie auf [Seh00, Seh03]. Maximale phasenumwandlungsinduzierte Dehnungen von ca. - 6,5 % sind theoretisch bei Druckbelastungen entlang der [012]-Richtung der B2-Struktur erreichbar [Seh03]. Aufgrund der Dehnungsanisotropie kann daher unter Druckbeanspruchung ebenfalls von stark lokalisierten Dehnungen entlang Korngrenzen mit hohem kristallografischen Dehnungsunterschied ausgegangen werden. Aufgrund der geringeren Umwandlungsdehnungen unter Druckbelastungen werden die maximal erreichbaren Effekte aber weniger deutlich ausgeprägt sein als im Zug. Von einer Topografiebildung an Phasengrenzen kann aufgrund der analog stattfindenden Scherung des Gitters während der Phasenumwandlung im Druck ausgegangen werden, ein experimenteller Beleg wurde aber bisher nicht erbracht.

Eine veränderte Martensitbildung kann aber nicht nur durch das Vorzeichen der mechanischen Spannung, sondern auch durch mehrachsige Spannungszustände bedingt sein. Die Belastung komplexer Bauteilgeometrien wird regelmäßig zum Auftreten mehrachsiger Spannungszustände führen. Modellierungs- [Lex08, Vas02] und experimentelle Ansätze [Gol09, Rob07] haben den Einfluss mehrachsiger Spannungszustände auf mesoskopische Dehnungsverteilungen in FGL untersucht.

Ein mikroskopischer Ansatz wurde bereits mit dem in dieser Arbeit vorgestellten in-situ EBSD Aufbau realisiert [Nie11].

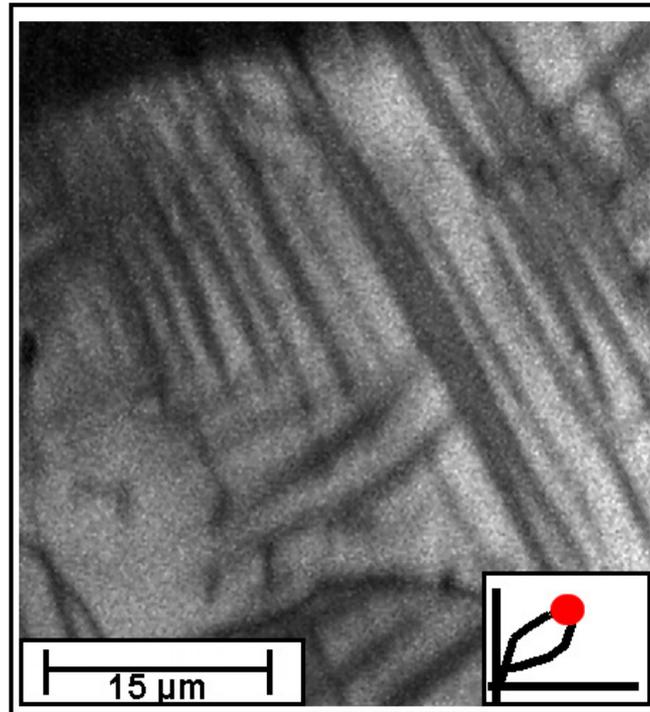


Abbildung 5.4: Hochaufgelöste in-situ EBSD-Aufnahmen von einem [111]-orientierten Korn unter biaxialem Spannungszustand bei einer makroskopischen Dehnung von $\epsilon = 3\%$ [Nie11]. Der Kerbgrund grenzt im oberen Abbildungsbereich an. Die nominelle Belastungsrichtung ist horizontal.

Abbildung 5.4 zeigt eine in-situ EBSD Aufnahme von einem [111]-orientierten Korn bei einer makroskopischen Dehnung von $\epsilon = 3\%$. Ein mehrachsiger Spannungszustand wurde durch die beidseitige Einkerbung der ansonsten unveränderten Zugprobengeometrie (vgl. Abbildung 3.2) realisiert. Das abgebildete Korn befindet sich unmittelbar im Kerbgrund. Analog zur detektierten Variantenauswahl unter uniaxialer Belastung (vgl. Abbildung 5.2) bildet sich die [1-11] - B19' Phase. Allerdings sind die Varianten teilweise nicht durchgängig und es kann mindestens eine weitere dominante Variante detektiert werden. Das makroskopische Spannung-Dehnung Verhalten zeigte anstelle eines Spannungsplateaus (vgl. Abbildung 4.7) eine ausgeprägte Verfestigung [Nie11], was auf den Einfluss verstärkter Varianteninteraktion schließen lässt [Gal00]. Der anzunehmende Einfluss der Variantenauswahl unter mehrachsigen Spannungszuständen auf Topografieausbildungen und damit auf die Defektbildung in

applizierten Beschichtungen sollte in anschließenden Arbeiten experimentell untersucht werden.

Die Diskussion der verwendeten makroskopischen Belastungsparameter macht deutlich, dass die vorgestellten Ergebnisse zwar geeignet sind grundsätzliche Zusammenhänge zwischen den NiTi-Substraten und der Defektbildung in applizierten Polyelektrolytfilmen herzustellen, die Ausweitung auf bauteilrelevantere Belastungsbedingungen aber insbesondere hinsichtlich der Lastspielzahlen und der Spannungszustände einer experimentellen Fundamentierung bedarf.

5.3. Einfluss der Schichtchemie und der Wasserabsorption auf die Verformbarkeit

Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit verwendeten Belastungsparameter kann die abweichende Verformbarkeit unterschiedlich modifizierter Polyelektrolytfilme auf Grundlage der jeweiligen Schichtchemie und des Einflusses der Umgebungsmedien diskutiert werden. Grundsätzlich ist festzuhalten, dass die Verformbarkeiten aller Modifikationen unterhalb der Glasübergangstemperaturen [Yam03] und damit aufgrund der technischen Relevanz in einem Temperaturbereich herabgesetzter Verformbarkeit untersucht wurden. Als Ursache der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Ergebnisse der Defektbildung in unmodifizierten [PAH/PAA]₁₀ -pH7 Filmen kann die Schichtchemie entsprechend Abbildung 2.12 herangezogen werden. Kovalent aufgebaute Ketten sind durch elektrostatische und Van der Waals-Kräfte miteinander verbunden. Gleichzeitig resultieren aus dem verwendeten pH-Wert der Polyelektrolytlösungen langgestreckte Ketten einer hohen elektrostatischen Ladungsdichte mit einem Elastizitätsmodul von ca. 10^8 Pa im trockenen Zustand [Nol08, Pav04]. Ein Verstrecken der Ketten zur Verfestigung infolge der substratbedingten Verformungen ist daher kaum möglich. Zyklische mechanische Beanspruchung führt vielmehr zum Auftrennen einzelner elektrostatischer Verbindungen, welche die schwächsten Bindungen innerhalb der Filme darstellten. Die mobilen elektrostatischen Bindungen können sich nach dem Trennen durch Wechselwirkung mit anderen Ketten neu verbinden, sodass es zu keinem abrupten Versagen, sondern einer kontinuierlichen Schädigung der Schicht kommt. Ein solches Schädigungsverhalten könnte die vorwiegend beobachteten, punktförmigen Defekte in Abbildung 4.21 (b) erklären.

Durch Wärmebehandlung der $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Filme werden die mobilen elektrostatischen Bindungen durch kovalente Bindungen ersetzt [Dai00], vgl. Abbildung 2.13. Dabei steigt der Elastizitätsmodul um eine Größenordnung auf etwa 10^9 Pa an [Fra06]. Zwar Versagen die durch Wärmebehandlung modifizierten Schichten nicht bei einmaliger Substratverformung, nach wenigen Zyklen waren aber zahlreiche rissförmige Defekte detektierbar (vgl. Abbildung 4.29). Ursache könnte die irreversible Auftrennung der kovalenten Bindungen bei höheren Spannungsniveaus in der Beschichtung sein, die nach wenigen Belastungszyklen zur Rissbildung führen. Aufgrund der großflächigen Relaxation der Schichten durch Rissbildung und Delamination kam es bei höheren Belastungsspielzahlen zu keiner höheren Defektdichte.

Durch Einbindung von Schichtsilikaten modifizierte $[\text{MMT/PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Filme wiesen bei den verwendeten Belastungsparametern keine detektierbare Defektbildung auf. Die Einbindung von Schichtsilikaten in die Polyelektrolytmatrix führt durch Erhöhung der elektrostatischen Ladungsdichte zur Steigerung des Elastizitätsmodul im Vergleich zu unmodifizierten $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Filmen [Cha03, Don08, Ram09, Wan98]. Gleichzeitig steigt durch die Zugabe der Silikate die Bruchdehnung dieser Modifikation, was durch eine weniger ausgeprägt gestreckte Kettenformation infolge von Wechselwirkungen mit den Schichtsilikaten begründet wird [Wan98]. Die Kombination aus hohem Grad elektrostatischer Wechselwirkungen, mobilem Bindungstyp und weniger gestreckter Kettenanordnung kann daher als Ursache für die hohe Verformbarkeit der $[\text{MMT/PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Filme angenommen werden. Hinsichtlich der Optimierung dieses Schichtsystems könnten der Einfluss der Silikat-Dichte innerhalb der Polyelektrolytmatrix sowie die Variation des pH-Wertes der Polyelektrolytlösung Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Der Einfluss der Umgebungsmedien auf die Verformbarkeit der modifizierten Schichtsysteme lässt sich anhand der unterschiedlichen Wasser- bzw. Salzionen Absorption und damit anhand unterschiedlicher Plastifizierung durch das Medium erklären. In destilliertem Wasser zeigen unmodifizierte $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Filme eine ausgeprägte Wasserabsorption, wobei ein Anschwellen der Schichten um 11 % - 40 % im Vergleich zur Dicke im trockenen Zustand berichtet wird [Dec94, Nol08, Tan04]. Es dringt dabei Wasser in die Schichten ein und sammelt sich bevorzugt in den hydrophilen Bereichen um die elektrostatischen Bindungen zwischen den Ketten

[Nol08], einhergehend mit einer Abnahme des Elastizitätsmoduls um ein bis zwei Größenordnungen [Nol05, Nol08, Pav04]. Die Versuche in destilliertem Wasser (vgl. Kapitel 4.2.2) und im Vakuum (vgl. Kapitel 4.2.3) unterscheidet damit trotz nominell gleicher Schichtmodifikation eine deutlich verbesserte Schichtelastizität in Folge von Wasserabsorption. Verbunden mit dem Wasserentzug im Vakuum ist eine Reprotonierung der Carbonsäure bedingt durch den Verlust der Hydrathüllen um die Anionen / Kationen [Max11b]. Das Ausmaß und die Auswirkungen der Reprotonierung auf die Verformbarkeit im Vakuum sind im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter vertieft worden.

Die zusätzliche Reduzierung der Defektbildung in HBSS ist durch die darin enthaltenden Salzionen begründet. Die elektrostatischen Bindungen zwischen den Polyelektrolytketten assoziieren Salzionen [Dub01], wodurch die sogenannte „intrinsische“ Ladungskompensation durch entgegengesetzt geladene Polyelektrolytketten teilweise extrinsisch durch Salzionen substituiert wird [Heu05, Far01, Jab06]. Die Elastizität der [PAH/PAA]₁₀ -pH7 Filme wird folglich weiter erhöht [Pav04]. Eine vollständige Lösung der Polyelektrolytschichten wurde dabei selbst bei hohen Salzkonzentrationen nicht beobachtet [Heu05]. Allerdings nimmt durch die extrinsische Ladungskompensation die wirksame Ladungsdichte der Schichten ab, was die Festigkeit der Schichten negativ beeinflussen dürfte. Außerdem wird der Ionentransport durch die Schichten deutlich erleichtert [Far01]. Die gegenläufigen Effekte der Elastizitätssteigerung und der Abnahme der wirksamen Ladungsdichte in Abhängigkeit der extrinsischen Ladungskompensation bedürfen daher sicherlich einer experimentellen Überprüfung.

Der Grad der Wasserabsorption bzw. extrinsischen Ladungskompensation wird durch die Modifizierung der Schichtchemie maßgeblich beeinflusst. Kovalente Bindungen in der wärmebehandelten [PAH/PAA]₁₀ -pH7 – Filmmodifikation reduzieren die Wasserabsorption und damit eine Elastizitätssteigerung der Schichten [Pav04]. Eine Assoziation von Salzionen an die kovalenten Bindungen kann ebenso ausgeschlossen werden. Die Verformbarkeit wärmebehandelter Polyelektrolytschichten kann daher durch die hier durchgeführte Variation des Umgebungsmediums nicht verändert werden.

Durch Einbinden von Schichtsilikaten in Polyelektrolytschichten wird die Wasserabsorption reduziert, dabei sinkt der Absorptionsgrad mit steigendem Silikatanteil [Gia96, Hei10]. Die Plastifizierung der MMT-modifizierten Filme in Hank's

Solution dürfte daher im Vergleich zu unmodifizierter Filme ebenfalls deutlich reduziert sein. Die in Kapitel 4.2.4 dargestellten Ergebnisse zur Verformbarkeit dieser Schichtmodifikation verdeutlichen aber, dass der Einfluss des Umgebungsmediums aufgrund der vorteilhaften Schichtchemie der [MMT/PAH/PAA]₁₀-pH7 Filme für die Defektbildung nicht ausschlaggebend zu sein scheint.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht die Verformbarkeit dünner Polyelektrolytschichten auf 50,9 at-% NiTi Substrat. Die Verformbarkeit der untersuchten Beschichtung war dabei vor dem Hintergrund eines möglichen Einsatzes zur Reduzierung des Nickel-Ausstoßes von NiTi-Langzeitimplantaten im menschlichen Körper von hohem Interesse. Dazu wurden die Polybase Polyallylaminhydrochlorid (PAH) und die Polysäure Polyacrylsäure (PAA) im sogenannten Layer by Layer-Verfahren auf Substratoberflächen appliziert. Zusätzlich wurden die Filme mit Schichtsilikaten und durch Wärmebehandlung modifiziert. Die verwendeten Substrate wurden durch geeignete Wärmebehandlung so eingestellt, dass vollständig reversible pseudoelastische Verformung unter Zugbelastung bis $\epsilon = 5\%$ möglich war. Zur Untersuchung des mikrostrukturellen Einflusses der Substrate wurden vielkristalline Substrate sowie Einkristalle der [111] und [101]-Orientierung verwendet.

Elektropolierte, unbeschichtete Substrate wurden mit einer Kombination aus Zug/Druckmodul und in-situ Mikroskopie während der pseudoelastischen Verformung hinsichtlich der Oberflächenentwicklung charakterisiert. Mittels konfokaler Lasermikroskopie wurden sowohl hochaufgelöste lokale Dehnungsverteilungen, als auch Topografieentwicklungen auf den Substratoberflächen detektiert. Auf allen Substraten wurde eine ausgeprägte und zyklisch stabile Dehnungslokalisation beobachtet. Auf [111]-Einkristallen zeigten sich Dehnungsbänder mit bis zu 8 % lokaler Dehnung in einer relativen Orientierung von 60° zur Zugrichtung. In [101]-Orientierungen war dieser Effekt weniger scharf abgegrenzt. Auf vielkristallinen Substraten waren deutliche Dehnungsunterschiede detektierbar, die durch zusätzliche Korrelation mit EBSD-Messungen Korngrenzen mit hohen kristallografischen Orientierungsunterschieden zugeordnet werden konnten. Die lokalen Dehnungsmuster waren auf allen Substraten vollständig reversibel und wurden daher als phasenumwandlungsinduziert angenommen.

Während der pseudoelastischen Verformung wurden im Bereich hoher lokaler Dehnungsunterschiede mittels CLSM reversible Topografieausprägungen von etwa 800 nm bei [111]-Kristallen und ca. 500 nm bei [101]-Kristallen und Korngrenzen auf vielkristallinem Substrat bestimmt. Während bei Einkristallen maximale Topografien durchgängig während der Rückumwandlung festgestellt wurden, waren maximale

Topografien an Korngrenzen der vielkristallinen Substrate bei maximalen makroskopischen Dehnungen messbar. Bedingt durch diese intensive Aufrauhung bei gleichzeitig makroskopischer Verlängerung der Proben wurden stark lokalisierte Dehnungen in Bereichen hoher Topografien vermutet. Durch den Vergleich von vor- und während der pseudoelastischen Verformung bestimmten Höhenprofilen wurden Profilverlängerungen von bis zu 125 % auf [111]-Einkristallen, 54 % bei [101]-Kristallen und 46 % über Korngrenzen hoher lokaler Dehnungsunterschiede berechnet. Innerhalb von Körnern wurden geringere topografieinduzierte Dehnungen von 18 % bestimmt. Obwohl die Abschätzung der topografieinduzierten Dehnungen methodisch einer hohen Subjektivität unterliegt, konnte aufgrund der Ergebnisse von hohen lokalen Dehnungen durch Topografieentwicklung ausgegangen werden, welche die mittels DIC detektierbaren lateralen Dehnungen um eine Größenordnung überschritten.

Durch zusätzlich durchgeführte in-situ EBSD Messungen wurde verdeutlicht, dass die Topografieentwicklung an Phasengrenzen maßgeblich von geometrischen Eigenschaften der Martensitvarianten abhängen, die wiederum stark durch Wechselwirkung der Grenzflächen- und elastischen Verzerrungsenergie an Phasengrenzen bedingt werden. Anhand der resultierenden Martensitgeometrie konnten die Unterschiede zwischen den Topografien an Phasengrenzen in Ein- und Vielkristallen bzw. zwischen der Hin- und Rückumwandlung erklärt werden. Außerdem konnte ein durch Dehnungsbehinderung verursachter Spannungstransfer an Korngrenzen hoher topografischer Unterschiede mittels in-situ EBSD belegt werden.

Die Verformbarkeit applizierter Polyelektrolytschichten wurde anhand der Defektbildung unter monotoner und zyklischer pseudoelastischer Verformung der Substrate bewertet. Der Einfluss der in der vorliegenden Arbeit variierten Schichtchemie, Umgebungsmedien und Belastungsparameter auf die Verformbarkeit wurde dabei systematisch untersucht. Um einen grundsätzlichen Defektbildungsmechanismus bestimmen zu können, wurden zunächst vielkristalline Substrate mit reinen [PAH/PAA]₁₀-pH7 Filmen beschichtet und in destilliertem Wasser verformt. Während unter monotoner Verformung mit $\epsilon_{\max} = 5\%$ keine Defektbildung feststellbar war, konnten nach 300 Belastungszyklen mit $\epsilon_{\max} = 3,5\%$ punktförmige Defekte auf oder in der Nähe von Korngrenzen detektiert werden. Eine Korrelation der Defektbildung mit den Oberflächeneigenschaften des Substrates

zeigte, dass sich die Defekte an Korngrenzen hoher Topografieunterschiede bildeten. Durch Korrelation von Topografiebildung und kristallografischen Eigenschaften konnte vor dem Hintergrund der Dehnungsanisotropie von NiTi-Legierungen nach [Seh03] ein Kriterium für die Topografie- und damit auch für die Defektbildung an Korngrenzen formuliert werden. Demnach zeigen Korngrenzen mit theoretischen phasenumwandlungsinduzierten Dehnungsunterschieden von $\geq 0,75\%$ bevorzugt Defektbildung, die auf die beobachtete Topografieausbildung zurückgeführt werden konnte. Der dominierende Mechanismus ist vor dem Hintergrund der Substrat- und Filmeigenschaften daher eine durch topografieinduzierte Dehnungen bedingte, kontinuierliche Auftrennung der elektrostatischen Bindungen der $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 während der zyklischen Verformung. Durch die zyklische Verformung beschichteter Einkristalle wurde ebenfalls die Topografiebildung als bestimmender Mechanismus der Defektbildung identifiziert, wobei aufgrund höherer Topografien an den Phasengrenzen stärkere Schädigungen als auf Vielkristallen beobachtet wurden.

Der Einfluss verschiedener Umgebungsmedien auf die Verformbarkeit von $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Filmen wurde durch pseudoelastische Substratverformung in Vakuum und in Hank's Solution untersucht. Im Vakuum verändert sich das Schädigungsbild von der beobachteten korngrenzeninduzierten Defektbildung hin zu einer überwiegenden Ausbildung von rissförmigen Defekten unter zyklischen Belastungen mit $\epsilon_{\text{max}} = 3,5\%$, die vermutlich entlang makroskopischer Dehnungsbänder entstehen. Die insgesamt höhere Defektdichte wird durch ein Ausdampfen von Wasser, bedingt durch das umgebende Vakuum und eine damit verbundene Reduzierung der elastischen Eigenschaften der Polyelektrolytfilme erklärt. Im Gegensatz dazu war in Hank's Solution unter zyklischen Belastungen mit $\epsilon_{\text{max}} = 3,5\%$ keine Defektbildung in $[\text{PAH/PAA}]_{10}$ -pH7 Filmen auf vielkristallinen Substraten feststellbar. Die gute Verformbarkeit der Polyelektrolytfilme in destilliertem Wasser und die zusätzliche Erhöhung der Schichtelastizität in Hank's Solution wurde mit der Plastifizierung der Schichten bedingt durch Wasserabsorption und extrinsische Ladungskompensation der elektrostatischen Bindungen durch Salzionen erklärt.

Durch die Modifikation der Schichtchemie konnte die Verformbarkeit der Filme verändert werden. Die durch Wärmebehandlung bei 230 °C eingestellten kovalenten Verbindungen zwischen den Polyelektrolytketten reduzierten die Verformbarkeit im

Vergleich zu elektrostatisch verbundenen Schichten drastisch. Während zyklischer Belastung mit $\epsilon_{\max} = 5\%$ wurde rissartige Defektbildung und Delamination der Schichten beobachtet. Eine Verbesserung der Elastizität durch Wasserabsorption und Assoziierung von Salzionen in Hank's Solution war für den kovalenten Bindungstyp außerdem ausgeschlossen. Die Einbindung von MMT Schichtsilikaten in die Polyelektrolytmatrix zeigte eine deutliche Verbesserung der Verformbarkeit. In der [MMT/PAH/PAA]₁₀-pH7 Schichtmodifikation wurden weder auf viel- noch auf einkristallinen Substraten Defekte detektiert. Auch bei einer Erhöhung der Belastungsspielzahl auf $N = 2000$ blieb diese Schichtmodifikation defektfrei. Die positiven elastischen Eigenschaften der [MMT/PAH/PAA]₁₀-pH7 Schichtmodifikation wurden durch die hohe elektrostatische Ladungsdichte und eine weniger gestreckte Anordnung der Polyelektrolytketten begründet.

Die vorliegende Arbeit beschreibt damit den grundsätzlichen Hintergrund der Verformbarkeit und der Defektbildungsmechanismen in Polyelektrolytfilmen auf Basis der phasenumwandlungsinduzierten Oberflächenveränderungen der verwendeten NiTi-Substrate, dem Aufbau der verwendeten Filmmodifikationen und den Einflüssen verschiedener Umgebungsmedien. Im Blick auf eine künftige Anwendbarkeit polyelektrolytbeschichteter NiTi-Bauteile ist aber eine Ausweitung der vorgestellten Ergebnisse auf technisch relevantere Bedingungen und Fragestellungen notwendig. Vor dem Hintergrund der Anwendung von Polyelektrolytbeschichtungen für Langzeitimplantate ist vorrangig die Frage der Biokompatibilität zu klären. Die in dieser Arbeit verwendeten PAH/PAA Systeme waren für eine Untersuchung grundsätzlicher Zusammenhänge geeignet, weil der Einfluss der Herstellungsparameter auf den Schichtaufbau und die Schichteigenschaften bekannt war. Die Biokompatibilität dieses Systems ist dagegen nicht bekannt, vielmehr sollten die vorliegenden Ergebnisse auf hochkompatible Systeme wie Chitosan/Heparin [Zhu05] ausgeweitet werden. Hinsichtlich der Schichteigenschaften sollte ein weiterer Fokus künftiger Arbeiten in der Optimierung der Polyelektrolytfilme bezüglich der Barriereigenschaften und ihrer Verformbarkeit liegen. Während durch einen steigenden Anteil von Schichtsilikaten in der Matrix die Durchlässigkeit der Filme gesenkt wird [Hei10], verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften durch Silikat-Agglomerate deutlich [Ma01].

Neben der Anwendungsoptimierung der Polyelektrolytfilme sollten auch die phasenumwandlungsinduzierten Topografieausbildungen als identifizierter

Defektbildungsmechanismus vertiefend untersucht werden. Versuche an gekerbten Zugproben haben einen deutlichen Einfluss des Spannungszustandes auf die Aktivierung der Martensitvarianten und das makroskopische Spannung-Dehnung Verhalten offenbart [Nie11]. Eine experimentelle Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Variantenauswahl und lokaler Topografieausbildung ist hinsichtlich der technischen Realisierung polyelektrolytbeschichteter NiTi-Substrate daher unerlässlich. Durch geeignete Einstellung der NiTi-Legierung könnten zudem ausgebildete Martensitvarianten bei Raumtemperatur stabilisiert und damit ex-situ im TEM untersucht werden. Damit könnten Zusammenhänge zwischen der inneren Struktur der Varianten und der Topografiebildung hergestellt werden.

Nach einer anwendungsbezogenen Optimierung der Film- bzw. Substrateigenschaften auf Basis der vorgestellten Ergebnisse sind auch weiterführende experimentelle Untersuchungen an beschichteten Substraten notwendig. Die Ausweitung der Defektbildung unter zyklischer pseudoelastischer Verformung der Substrate auf technisch relevante Belastungsspielzahlen ist dabei prioritär umzusetzen. Daneben ist auch die Schutzwirkung der Polyelektrolytfilme vor Nickelausstoß bzw. Korrosion durch geeignete experimentelle Aufbauten zu validieren. Durch die Aufnahme von Stromdichte – Potenzial – Kurven an beschichteten, pseudoelastisch verformten Substraten in Hank's Solution könnten die Barriereigenschaften jenseits der mikroskopischen Defektdetektion fundamentiert werden. Außerdem sind die Verschleißigenschaften polyelektrolytbeschichteter Substrate, die z.B. durch Modifikation mit Schichtsilikaten verbessert werden können [Bak07, Yus10], für den Anwendungsfall zu optimieren.

7 Zusammenfassung / Summary

In der vorliegenden Arbeit wurde die Verformbarkeit dünner Polyelektrolytschichten auf pseudoelastisch verformbaren NiTi-Substraten untersucht. Substratseitig wurden dabei insbesondere phasenumwandlungsinduzierte Topografieausbildungen als mögliche Einflussgröße auf die Defektbildung in applizierten Polyelektrolytfilmen charakterisiert.

Polyelektrolytschichten bestehend aus Polyallylaminhydrochlorid (PAH) und Polyacrylsäure (PAA) wurden im Layer by Layer-Verfahren auf Substratoberflächen appliziert. Neben unmodifizierten Filmen wurden auch wärmebehandelte und durch Einbinden von organophilen Schichtsilikaten modifizierte Filme hergestellt. In einem in-situ Versuchsaufbau wurde durch Kombination aus hochauflösender Mikroskopie und pseudoelastischer Substratverformung Defektbildung in den Polyelektrolytfilmen in verschiedenen Umgebungsmedien bestimmt.

Die Korrelation mikrostruktureller Substrateigenschaften, der lokalen Dehnungs- und Topografieausbildung und der Schichtdefekte zeigte, dass Filmschädigung vorwiegend durch korn- oder phasengrenzeninduzierte Topografieausbildung unter zyklischen Belastungen entsteht. Aufgrund einer Plastifizierung der Filme durch Wasserabsorption und Assoziation von Salzionen wurde die höchste Verformbarkeit der Polyelektrolytfilme in salzhaltiger Lösung detektiert. Durch Einbinden von organophilen Schichtsilikaten konnte die Verformbarkeit der Polyelektrolytfilme derart verbessert werden, dass unter den gewählten Belastungsparametern keine Defektbildung beobachtet werden konnte.

The present study characterizes the formability of thin polyelectrolyte coatings applied on pseudoelastic NiTi-alloys. Due to their impact on the formation of defects in applied coatings, phase transformation induced topographies emerging on NiTi-substrates were thoroughly characterized.

Polyelectrolyte films were deposited on electropolished surfaces from polyallylamine hydrochloride (PAH) and polyacrylic acid (PAA) solutions, using the layer by layer technique. Furthermore, PAH/PAA polyelectrolyte films were modified by heat treatment and incorporation of exfoliated organophile phyllosilicates. Defect formation within the films in different environments was subsequently detected by means of an in-situ experimental approach, combining cyclic pseudoelastic deformation of the substrates with high resolution microscopy techniques.

By correlating microstructural properties, local strains and topographies with the observed defect formation, defects were revealed to emerge predominantly within areas of cyclically recurring phase- or grain boundary induced topographies. Topography height differences were related to the pronounced strain anisotropy of the NiTi-alloy as well as geometric effects across phase boundaries. Caused by water absorption and interactions with salt ions, a distinct increase of ductility was observed, bringing about highest formability of the films when exposed to Hank's solution. Heat treatment induced covalent bonding resulted in a drastic reduction of the film formability. By contrast, incorporation of silicates increased the formability at such a magnitude that no detectable defects emerged under the pseudoelastic deformations applied in the present study.

8 Literatur

- [Aba02] Abante-Bueno J., Lambros J.: Eng. Fract. Mech. 69 (2002) 1695-1711.
- [Ale00] Alexandre M., Dubois P.: Mater. Sci. Eng. A 28 (2000) 1-63.
- [And08] Andreeva D. V., Fix D., Möhwald H., Shchukin D. G.: J. Mater. Chem. 18, (2008)1738-1740.
- [Ant01] Antipov A. A., Sukhorukov G. B., Donath E., Möhwald H.: J. Phys. Chem. B 105 (2001) 2281-2284.
- [Ant03] Antipov A. A., Sukhorukov G. B., Möhwald H.: Langmuir 19 (2003) 2444-2448.
- [Ass03] Assad M., Chernyshov A. V., Jarzem P., Leroux M. A., Coillard C., Charette S., Rivard C. H.: J Biomed Mater Res B Appl Biomater 64 (2003) 121–129.
- [Bak07] Bakshi S. R., Balani K., Laha T., Tercero J., Agarwal A.: JOM 59 (2007) 50-53.
- [Bie09] Bieler T. R., Crimp M. A., Yang Y., Wang L., Eisenlohr P., Mason D. E., Liu W., Ice G. E.: JOM 61 (2009) 45–52.
- [Bis93] Bishara S. E., Barrett R. D., Selim M. I.: Am J Orthod Dentofac Orthop 103 (1993) 115–119.
- [Bon08] Bonderer L. J., Studart A. R., Gauckler L. J.: Science 319 (2008) 1069 – 1073.
- [Bri04] Brinson L. C., Schmidt I., Lammering R., J. Mech. Phys. Solids 52 (2004) 1549-1571.
- [Buc94] Buchheit T. E., Wert J. A.: Metall. Mater. Trans. A 25 (1994) 2383-2389
- [Car00] Caruso F., Trau D., Möhwald H., Renneberg R.: Langmuir 16 (2000) 1485-1488.
- [Car03] Carroll W. M., Kelly M. J.: J Biomed Mater Res B 67 (2003) 1123-1130.
- [Cha03] Chang J. H., An Y. U., Cho D., Giannelis E. P.: Polymer 44 (2003) 3715–3720.
- [Cha07] Chattopadhyay D. K., Raju K.V.S.N.: Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 352–418.
- [Cha08] Chan P., Chung C., Ng K.: J. Alloys Compd. 449 (2008) 148–151.
- [Che03] Chen M. F., Yang X. J., Liu Y., Zhu S. L., Cui Z. D., Man H. C.: Surf. Coat. Technol. 173 (2003) 229-234.

- [Che06] Cheng Y., Zheng Y. F.: Mater. Sci. Eng. 438-440 (2006) 1146-1149.
- [Cho04] Choubey A., Balasubramaniam R., Basu B.: J Alloys Compd 381 (2004) 288–294.
- [Chr91] Christ H.J.: „Wechselverformung von Metallen“; Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [Chr08] Chrzanowski W., Neel E. A., Armitage D. A., Knowles J. C.: Acta Biomater. 4 (2008) 1969-1984.
- [Cis02] Cisse´ O., Savadogo O., Wu M., Yahia L.H.: J Biomed Mater Res 61 (2002)339–345.
- [Dal07] Daly S., Ravichandran G., Bhattacharya K., Acta Mater. 55 (2007) 3593-3600.
- [Dai00] Dai J., Sullivan D. M., Bruening M. L.: Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 3528-3535.
- [Dai05] Dai X., Zhang Y., Guan Y., Yang S., Xu J.: Thin Solid Films 474 (2005) 159–164.
- [Daw89] Dawson R. M. C., Elliott D. C., Elliott W. H., Jones K. M.: „Data for Biochemical Research“; Oxford University Press, New York, 1989.
- [Dec92] Decher G., Hong J. D., Schmitt J.: Thin Solid Films 210–211 (1992) 831–835.
- [Dec94] Decher G., Lvov Y., Schmitt J.: Thin Solid Films 244 (1994) 772–774.
- [Dec03] Decher G., Schlenoff J. B.: „Multilayer Thin Films – Sequential Assembly of Nanocomposite Materials“; Wiley-VCH Verlag, 2003.
- [DeA99] De Araujo C. J., Morin M., Guenin G.: Mater. Sci. Eng., A 273–275 (1999) 305–309.
- [Del03] DeLongchamp D. M., Kastantin M., Hammond P. T.: Chem. Mater. 15 (2003) 1575-1586.
- [Don08] Dong Y., Bhattacharyya D.: Composites A 39 (2008) 1177–1191.
- [Dub01] Dubas S. T., Schlenoff J. B.: Langmuir 17 (2001) 7725-7727.
- [Due96] Duerig T. W., Pelton A. R., Stöckel D.: Fachzeitschrift für Handel, Wirtschaft, Technik und Wissenschaft 9/96 (1996) 569-574.
- [Due99] Duerig T. W., Pelton A. R., Stöckel D.: Mater. Sci. Eng. A 273–275 (1999) 149–160.
- [Due02] Duerig T. W., Wholey M.: Minim. Invasiv. Ther. 11 (2002) 173–178.

- [Egg04] Eggeler G., Hornbogen E., Yawny A., Heckmann A., Wagner M.: *Mater. Sci. Eng. A* 378 (2004) 24–33.
- [Far01] Farhat T. R., Schlenoff J. B.: *Langmuir* 17 (2001) 1184-1192.
- [Fen02] Feninat F. E., Laroche G., Fiset M., Mantovani D.: *Adv. Eng. Mater.* 4 (2002) 91-104.
- [Fen08] Feng P., Sun Q. P.: *J Mech Phys Solids* 54 (2006) 1568–1603.
- [Fil97] Filip P., Kneissl A. C., Mazanec K.: *Mater. Sci. Eng. A* 234-236 (1997) 422-425.
- [Fly84] Flyvholm M. A., Nielsen G. D., Andersen A.: *Z Lebensm Unters For* 179 (1984) 427–431.
- [For04] Forsik S., Bhadeshia H.K.D.H.: „The characterization of martensite in Fe-30Ni-0.3C Steel”, University of Cambridge, 2004
- [Fra06] Francius G., Hemmerle J., Ohayon J., Schaaf P., Voegel J., Picart C., Senger P.: *Micros Res Techniq* 69 (2006) 84-92.
- [Fre10] Frenzel J., George E., Dlouhy A., Somsen C., Wagner M., Eggeler G.: *Acta mater.* 58 (2010) 3444–3458.
- [Fro08] Frotscher M., Neuking K., Böckmann R., Wolff K. D., Eggeler G.: *Mater. Sci. Eng. A* 481-482 (2008) 160-165.
- [Gal99] Gall K., Sehitoglu H.: *Int. J. Plast.* 15 (1999) 69-92.
- [Gal99b] Gall K., Sehitoglu H., Chumlyakov Y., Kireeva I.: *Acta mater.* 47 (1999) 1203-1217
- [Gal00] Gall K., Lim T. J., McDowell D. L., Sehitoglu H., Chumlyakov Y. I.: *Int. J. Plast.* 16 (2000) 1189-1214.
- [Gal01] Gall K., Juntunen K., Maier H. J., Sehitoglu H., Chumlyakov Y.: *Acta mater* 49 (2001) 3205–3217.
- [Gal02] Gall K., Maier H. J.: *Acta Mater.* 50 (2002) 4643–4657.
- [Gal05] Gall K., Tyber J., Brice V., Frick C. P., Maier H. J., Morgan N.: *J Biomed Mater Res A* 75 (2005) 810–823.
- [Gia96] Giannelis E. P.: *Adv. Mater.* 8 (1996) 29-35.
- [Gol09] Gollerthan S., Young M. L., Baruj A., Frenzel J., Schmahl W. W., Eggeler G.: *Acta Mater.* 57 (2009) 1015.
- [Gri09] Grigoriev D. O., Köhler K., Skorb E., Shchukin D. G., Möhwald H.: *Soft Matter* 5 (2009) 1426-1432.

- [Gün03] Günzler H., Gremlich H. U.: „IR-Spektroskopie“; Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [Har99] Harris J. J., DeRose P. M., Bruening M. L.: J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1978-1979.
- [Hei01] Heintz C., Riepe G., Birken L., Kaiser E., Chakfe´ N., Morlock M., Delling G., Imig H.: J Endovasc Ther 8 (2001) 248–253.
- [Hei10] Heidarian M., Shishesaz M.R., Kassiriha S.M., Nematollahi M.: Prog. Org. Coat. 68 (2010) 180–188.
- [Heß08] Heßing C., Frenzel J., Pohl M., Shabalovskaya S.: Mater Sci Eng 486 (2008) 461–469.
- [Heu05] Heuvingh J., Zappa M., Fery A.: Langmuir 21 (2005) 3165-3171.
- [Hua02] Huang, W.: Mater. Des. 23 (2002) 11-19.
- [Jab06] Jaber J., Schlenoff J. B.: J Am Chem Soc 128 (2006) 2940–2947.
- [Jew06] Jewell C. M., Zhang J., Fredin N. J., Wolff M. R., Hacker T. A., Lynn D. M.: Biomacromolecules 7 (2006) 2483-2491.
- [Kas03] Kasprzak, K.: Mutat. Res. - Fund. Mol. M. 533 (2003) 67–97
- [Kim08] Kim, H., Yoo, Y., Lee J.: Sens. Actuators A 148 (2008) 437 – 442.
- [Kir07] Kirugulige M.S., Tippur H.V., Denney T.S.: Applied Optics 46 (2007) 5083-5096.
- [Kuj04] Kujala S., Pajala A., Kallioinen M., Pramila A., Tuukkanen J., Ryhänen J.: Biomater. 25 (2004) 353-358.
- [Lac10] Lackmann J., Regenspurger R., Maxisch M., Grundmeier G., Maier H. J.: J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 3 (2010) 436-445.
- [Lac11] Lackmann J., Niendorf T., Maxisch M., Regenspurger R., Grundmeier G., Maier H. J.: J Mater Sci (2011), im Druck.
- [Lac11b] Lackmann J., Niendorf T., Maxisch M., Grundmeier G., Maier H. J.: Mater. Charact. 62 (2011) 298–303.
- [Lam08] Lamaka S. V., Shchukin D. G., Andreeva D. V., Zheludkevich M. L., Möhwald H., Ferreira M. G. S.: Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 3137–3147.
- [Leb05] Lebedeva O.V., Kim B., Vasliev K., Vinogradova O. I.: J. Colloid Interface Sci. 284 (2005) 455–462.
- [Lex08] Lexcelent C., Thiebaud F., Scripta Mater. 59 (2008) 321.

- [Liu97] Liu Y., Van Humbeeck J., Stalmans R., Delaey L.: *J. Alloys Compd.* 247 (1997) 115–121.
- [Liu99] Liu Y., Yang H.: *Mater Sci Eng A* 260 (1999) 240–245.
- [Liu99b] Liu D. Z., Kikuchi T., Kajiwarra S., Shinya N.: *J Intell Mater Syst Struct* 10 (1999) 569–574.
- [Liu02] Liu D. Z., Kajiwarra S., Kikuchi T., Shinya N.: *Mater Sci Forums* 394–395 (2002) 193–200.
- [Ma01] Ma J., Zhang S., Qui Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 1444–1448.
- [Mac05] Maciejewski G., Stupkiewicz S., Petryk H.: *Arch Mech* 57 (2005) 277–297.
- [Man06] Man H. C., Zhang S., Cheng F. T., Guo X.: *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4961–4966.
- [Mao08] Mao S. C., Han X. D., Tian Y. B., Luo J. F., Zhang Z., Jia Y., Wub M. H.: *Mater. Sci. Eng., A* 498 (2008) 278–282.
- [Mat87] Matsumoto O., Miyazaki S., Otsuka K., Tamura H.: *Acta Metall.* 35 (1987) 2137–2144.
- [Max11] Maxisch M., Ebbert C., Torun B., Fink N., de los Arcos T., Lackmann J., Maier H. J., Grundmeier G.: *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2011–2018.
- [Max11b] Maxisch, M., Persönliche Mitteilung, 25.08.2011.
- [Mem11] Datenblatt „Ausgewählte Eigenschaften von NiTi-Legierungen“, Fa. Memory Metalle GmbH, Weil am Rhein, 2011.
- [Mes00] Messner C., Reisner G., Sun Q. P., Werner E.: *Comput Mater Sci* 19 (2000) 313–319.
- [Miy82] Miyazaki S., Kawai T., Otsuka K., 1982. *J. Phys. C4* (1982) 813–818.
- [Mor04] Morgan N. B., *Mater. Sci. Eng. A* 378 (2004) 16–23.
- [Nie11] Niendorf T., Lackmann J., Gorny B., Maier H. J.: *Scr. Mater.* 65 (2011) 915–918.
- [Nol05] Nolte A. J., Rubner M. F., Cohen R. E.: *Macromolecules* 38 (2005) 5367–5370.
- [Nol08] Nolte A. J., Treat N. D., Cohen R. E., Rubner M. F.: *Macromolecules* 41 (2008) 5793–5798.
- [Nov04] Novák V., Šittner P.: *Mater. Sci. Eng., A* 378 (2004) 490–498.
- [OBr02] O'Brien B., Carroll W. M., Kelly M. J.: *Biomaterials* 23 (2002) 1739–1748.

- [Özk10] Özkaya B., Özcan Ö., Thissen P., Grundmeier G.: *Langmuir* 26 (2010) 8155–8160.
- [Oka90] Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: *MRS Symposium Proceedings* 171 (1990) 45–50.
- [Oll97] Oller A., Costa M., Oberdörster G.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 143 (1997) 152–166.
- [Oll02] Oller A.: *Environ. Health Perspect.* 110 (2002) 841-844.
- [Ots99] Otsuka K., Wayman C.: „Shape memory materials”; Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [Ots99b] Otsuka K., Ren X.: *Mat. Sci. Eng.* 273–275 (1999) 89–105.
- [Ots02] Otsuka K., Kakeshita T.: *MRS Bull.* 27 (2002) 91-100.
- [Pav04] Pavor P. V., Bellare A., Strom A., Yang D., Cohen R.E.: *Macromolecules* 37 (2004) 4865–4871.
- [Pel00] Pelton A. R., Stöckel D., Duerig T. W.: *Mater. Sci. Forum* 327-328 (2000) 63-70.
- [Poh08] Pohl M., Glogowski T., Kühn S., Hessing C., Unterumsberger F.: *Mater. Sci. Eng.* 481–482 (2008) 123–126.
- [Pre08] Predki W., Knopik A., Bauer B.: *Mat. Sci. Eng.* (2008) 598–601.
- [Raa03] Raabe D., Sachtleber M., Weiland H., Scheele G., Zhao Z.: *Acta Mater* 51 (2003) 1539–1560.
- [Ram09] Ramorino G., Bignotti F., Pandini S., Ricco T.: *Compos Sci Technol* 69 (2009) 1206–1211.
- [Ray03] Ray S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
- [Ren98] Ren X., Otsuka K.: *Scr. Mater.* 38 (1998) 1669–1675.
- [Rie02] Riepe G., Heintz C., Kaiser E., Chakfe N., Morlock M., Delling M., Imig H.: *Eur J Vasc Endovasc Surg* 24 (2002) 117–122.
- [Ric04] Richert L., Engler A. J., Discher D. E., Picart C.: *Biomacromolecules* 5 (2004) 1908-1916.
- [Ric04b] Richert L., Boulmedais F., Lavallo P., Mutterer J., Ferreux E., Decher G., Schaaf P., Voegel J., Picart C.: *Biomacromolecules* 5 (2004) 284-294.
- [Rob07] Robertson S. W., Mehta A., Pelton A. R., Ritchie R. O.: *Acta Mater.* 55 (2007) 6198.
- [Ron96] Rondelli G.: *Biomaterials* 17 (1996) 2003–2008.

- [Ryh99] Ryhänen J., Kallioinen M., Serlo W., Peramaki P., Junila J., Sandvik P., Niemela E., Tuukkanen J.: *J. Biomed. Mater. Res.* 47 (1999) 472-480.
- [Sch04] Schmahl W. W., Khalil-Allafi J., Hasse B., Wagner M., Heckmann A., Somsen C.: *Mater. Sci. Eng. A* 378 (2004) 81-85.
- [Seh00] Sehitoglu H., Karaman I., Anderson R., Zhang X., Gall K., Maier H. J., Chumlyakov Y.: *Acta mater.* 48 (2000) 3311-3326.
- [Seh01] Sehitoglu H., Anderson R., Karaman I., Gall K., Chumlyakov Y.: *Mater. Sci. Eng. A* 314 (2001) 67–74.
- [Seh03] Sehitoglu H., Hamilton R., Canadinc D., Zhang X., Gall K., Karaman I.: *Metall. Mater. Trans.* 34 (2003) 5-13
- [Sha97] Shaw J. A., Kyriakides S.: *Acta mater.* 45 (1997) 683-700.
- [Sha08] Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J.: *Acta Biomater.* 4 (2008) 447-467
- [Sha09] Shabalovskaya S. A., Tian H., Anderegg J. W., Schryvers D. U., Carroll W. U., Van Humbeeck J.: *Biomaterials* 30 (2009) 468-477.
- [Shc07] Shchukin D. G., Möhwald H.: *Small* 3 (2007) 926-943.
- [She04] Shevchenko N., Pham M. T., Maitz M. F.: *Appl. Surf. Sci.* 235 (2004) 126–131.
- [Shi00] Shiratori S. S., Rubner M. F.: *Macromolecules* 33 (2000) 4213–4219.
- [Sht04] Shtanov V. I.: *Crystallogr. Rep.* 49 (2004) 288–293.
- [Sit05] Sittner P., Liu Y., Novak V.: *J. Mech. Phys. Solids* 53 (2005) 1719–1746.
- [Sta01] Starosvetsky D., Gotman I.: *Surf. Coat. Technol.* 148 (2001) 268–276.
- [Ste97] Stepp J., Schlenoff J. B.: *Chem. Mater.* 14 (1997) 155-158.
- [Sto04] Stoeckel D., Pelton A., Duerig T.: *Eur. Radiol.* 14 (2004) 292–301.
- [Sui06] Sui J. H., Cai W.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 251 (2006) 402-406.
- [Sui09] Sui J. H., Zhang Z. G., Cai W.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 267 (2009) 2475–2479.
- [Sun77] Sunderman F. W.: *Ann Clin Lab Sci* 7 (1999) 377–398.
- [Sun10] Sun T., Wang L. P., Wang M.: *Mater. Lett.* 64 (2010) 1769–1771.
- [Tak09] Takeno T., Shiota H., Sugawara T., Miki H., Takagi T.: *Diamond Relat. Mater.* 18 (2009) 403–406.
- [Tan04] Tanchak O. M., Barrett C. J.: *Chem. Mater.* 16 (2004) 2734-2739.

- [Thi03] Thierry B., Winnik F. M., Merhi Y., Silver J., Tabrizian M.: *Biomacromolecules* 4 (2003) 1564-1571.
- [Tho05] Thompson M. T., Berg M. C., Tobias I. S., Rubner M. F., Van Vliet K. J. *Biomaterials* 26 (2005) 6836–6845.
- [Tir08] Tirry W., Schryvers D.: *Mater. Sci. Eng. A* 481–482 (2008) 420–425.
- [Tit10] Titz T., Hörzenberger F., Van den Bergh K., Grundmeier G.: *Corros Sci* 52 (2010) 369–377.
- [Tri98] Trigwell S., Hayden R. D., Nelson K. F., Selvaduray G.: *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 483–489.
- [Usu93] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamingaito O.: *J Mater. Res.* 8 (1993) 1174-1184
- [Van03] Van Humbeeck J.: *J. Alloys Compd.* 355 (2003) 58–64.
- [Vas02] Vasko G. M., Leo P. H., Shield T. W.: *J. Mech. Phys. Sol.* 50 (2002) 1843.
- [Ven00] Venugopalan R., Trepanier C.: *Minim Invasive Ther Allied Technol* 9 (2000) 67–74.
- [Wil08] Williams, D. F.: *Biomaterials* 29 (2008) 2941–2953.
- [Wan98] Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Chem. Mater.* 10 (1998) 3769-3771.
- [Wan98b] Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Chem. Mater.* 10 (1998) 1820-1826.
- [Wan08] Wang X., Xu B., Yue Z.: *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 417–422.
- [Xio04] Xiong J., Liu Y., Yang X., Wang X.: *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 549-555.
- [Xu09] Xu J.L., Liu F., Wang F.P., Yu D.Z., Zhao L.C.: *Curr. Appl Phys.* 9 (2009) 663–666.
- [Yam03] Yamagata Y., Shiratori S., *Thin Solid Films* 438 –439 (2003) 238–242.
- [Yan95] Yang Z., Fang H., Wang J., Li C., Zheng Y.: *Phys Rev B* 52 (1995) 7879–7882.
- [Yan97] Yano K., Usuki A., Okada A.: *J Polym Sci A: Polym Chem* 32 (1997) 2289–2294.
- [Yan00] Yang M. R., Wu S. K.: *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 274-281.
- [Yus10] Yusoh K., Jin J., Song M.: *Prog. Org. Coat.* 67 (2010) 220–224.
- [Zhu05] Zhu A.P., Ming Z., Jian S.: *Mater. Sci. Eng. A* 241 (2005) 485–492.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffkunde (LWK) an der Universität Paderborn. Die Planung, Durchführung und Auswertung der experimentellen Arbeit fand im Rahmen des DFG-Forschungsprojektes „Investigation of the formability of thin nanoclay containing polyelectrolyte films on NiTi substrates in humid environments“ in enger Kooperation mit dem Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie (TMC) statt. Bei allen Kollegen, Freunden und Verwandten, die mich während dieser Zeit begleitet und unterstützt haben, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken:

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. H.J. Maier, der mich nicht nur durch kompetente fachliche Betreuung der Arbeit unterstützt, sondern darüber hinaus ein unvergleichlich tolles Team am LWK aufgebaut hat, in welchem wissenschaftliches Arbeiten ganz besondere Freude bereitet. Der „guten Seele“ des LWK, Frau Böer, möchte ich in diesem Zusammenhang ebenfalls einen besonderen Dank aussprechen.

Bei Herrn Professor Dr.-Ing. Guido Grundmeier bedanke ich mich für die kompetente und vertrauensvolle Zusammenarbeit, ohne die ein erfolgreiches Zustandekommen der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Den Herren Professor Dr. rer. nat. Thomas Tröster und Professor Dr.-Ing. Gunter Kullmer danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission bzw. des Beisitzes der Kommission.

Einen besonderen Dank spreche ich allen Kolleginnen und Kollegen des LWK bzw. TMC aus, die mich durch Diskussion, Rat und Freundschaft unterstützt haben. Dieser Dank gilt insbesondere Markus Wirxel, Felix Rubitschek, Hans-Gerd Lambers, Thomas Niendorf, Martin Holzweißig, Marius Kossmann, Sabrina Sprünken, Michael Maxisch und Romy Regenspurger.

Meiner Mutter Rita, meinem Vater Johannes, meinen Geschwistern Anne und Steffen, meinen Schwiegereltern Sabine und Manfred und meinem Schwager Christoph danke ich für unbegrenzten Rückhalt und Bestätigung.

Meiner Frau Katharina danke ich für die geduldige Liebe, die aufzubringen Sie auch während turbulenter Wochen und Monate bereit war.