

Umformung von NiTi-Legierungen - Eine Herausforderung

Stoeckel

Neuere Entwicklungen in der Massivumformung
(Hrsg.) K. Siegert
pp. 141-157

2001

Umformung von NiTi-Legierungen – Eine Herausforderung

Prof. Dr.rer. nat. Dieter Stöckel

Cordis – Nitinol Devices & Components, Fremont CA, USA

EUROflex G. RAU GmbH, Pforzheim

Zusammenfassung

Nickel-Titan intermetallische Verbindungen, im allgemeinen Nitinol Legierungen genannt, zeichnen sich durch thermisches Formgedächtnis und Superelastizität aus. Die Herstellung von Bauteilen aus Nitinol Werkstoffen erfordert ein gutes Verständnis der diesen Effekten zugrundeliegenden Mechanismen. Der Beitrag beschreibt die thermoelastische, martensitische Umwandlung, sowie die durch thermo-mechanische Verfahren einstellbaren Eigenschaften. Es werden die Besonderheiten bei der Herstellung von Bauteilen für verschiedene Anwendungen erläutert.

1 Einleitung

Nitinol Legierungen finden verbreitet Anwendung als Werkstoffe für Rohrverbinder, Befestigungselemente, Stellelemente und in jüngster Zeit vor allem für Komponenten chirurgischer und interventioneller Instrumente sowie wegen ihrer ausgezeichneten Biokompatibilität und Korrosionsfestigkeit als Implantate [1].

Als NITINOL-Legierungen werden nahezu stöchiometrisch zusammengesetzte Nickel-Titan-Legierungen bezeichnet, die den sog. Shape Memory oder Formgedächtniseffekt aufweisen. Dieser Effekt wurde Ende der fünfziger Jahre am Naval Ordnance Laboratory in den USA entdeckt und die ihn aufweisenden Nickel-Titan-Legierungen NITINOL genannt. Nitinol-Legierungen kehren nach einer plastischen Verformung in ihre ursprüngliche Gestalt zurück, wenn man sie erwärmt. Die selben Materialien können in einem bestimmten Temperaturbereich bis annähernd 10% gedehnt werden und kehren bei Entlastung ebenfalls in ihre Ausgangsform zurück. Das thermische Formgedächtnis (Shape Memory) und das mechanische Formgedächtnis (Superelastizität) sind das Ergebnis einer thermoelastischen, martensitischen Umwandlung im festen Zustand. Shape Memory und superelastische Legierungen reagieren auf Temperaturänderungen oder mechanische Belastung auf nicht konventionelle und recht erstaunliche Weise. Sie werden daher auch als "intelligente" Werkstoffe (Smart Materials) bezeichnet.

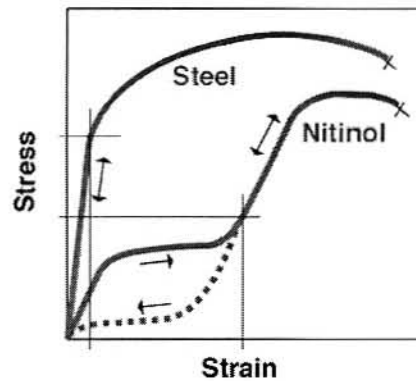


Bild 1 Verformungsverhalten von Nitinol und Stahl

Allerdings reagieren sie auch zuweilen bei der Formgebung auf ungewöhnliche Art und Weise. So wird z.B. beim Kaltwalzen von Blechen oder Bändern ein Teil der Dickenreduktion bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung wieder zunichte gemacht. Man könnte damit das Walzen von Nitinol-Blechen als Sysiphusarbeit bezeichnen. Ein Vergleich der Spannungs/Dehnungs-Kurven einer superelastischen Nitinol Legierung mit der von Stahl läßt die Schwierigkeiten bei der Verarbeitung ahnen. Ein eingehendes Verständnis der dem Shape Memory Effekt zugrunde liegenden Mechanismen ist für die Entwicklung kostengünstiger und effektiver Formgebungsverfahren notwendig. Im folgenden werden daher zunächst die Grundlagen des Formgedächtniseffektes behandelt und im weiteren Fertigungsverfahren für Komponenten aus Nitinol beschrieben.

2 Die thermoelastische, martensitische Umwandlung

Ni-Ti-Legierungen mit 50 A.-% Nickel und 50 At.-% Titan weisen abhängig von der Temperatur unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Die bei "hoher" Temperatur vorliegende Phase wird in Anlehnung an die martensitische Umwandlung in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen Austenit genannt und weist Cäsiumchlorid Struktur (B 2) auf.. Der bei "niedriger" Temperatur vorliegende Martensit ist dagegen monoklin verzwillingt. Er kann durch Entzwillingen leicht bis zu 8% Dehnung verformt werden. Der Übergang von der einen in die andere Phase beim Aufheizen oder Abkühlen erfolgt bei, durch die exakte Legierungszusammensetzung bestimmten, und damit in Grenzen einstellbaren Temperaturen. Die Umwandlung von Austenit in Martensit, bzw. von Martensit in Austenit, erfolgt wie bei anderen martensitischen Umwandlungen diffusionslos durch Scherbewegungen, d.h. sie ist nicht mit Platzwechselfvorgängen der Atome verbunden /2/.

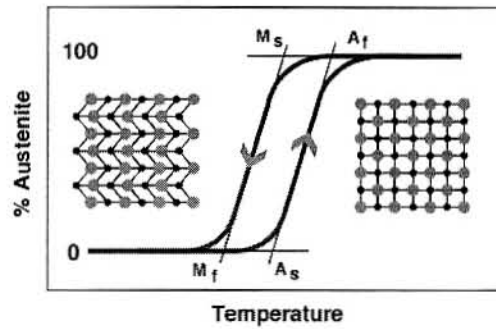


Bild 2 Hysterese und Umwandlungstemperaturen

Umwandlung und Rückumwandlung finden bei unterschiedlichen Temperaturen statt, d.h. es wird eine Hysterese durchlaufen. In Bild 2 ist der Anteil an Austenit in einer Probe als Funktion der Temperatur schematisch aufgetragen. Daneben sind die entsprechenden Atomanordnungen ebenfalls schematisch dargestellt. Die die Umwandlung kennzeichnenden Temperaturen sind Austenit-Start A_s und Austenit-Finish A_f , sowie Martensit-Start M_s und Martensit-Finish M_f . Diese Temperaturen können durch geringfügige Modifikation der Legierungszusammensetzung in einem Bereich von ca. -100°C und $+100^\circ\text{C}$ eingestellt werden.

2.1 Shape Memory und Superelastizität

Der Mechanismus des thermischen Formgedächtnisses ist schematisch in Bild 3 dargestellt [3]. Falls keine äußere Kraft auf ein Bauteil während der Umwandlung von Austenit in Martensit einwirkt, ist keine makroskopische Gestaltsänderung zu beobachten. Die Umwandlung erfolgt diffusionslos, d.h. die Atome bleiben auf ihren Plätzen. Im martensitischen Zustand (d.h. unterhalb der Umwandlungstemperatur M_f) ist das Bauteil leicht zu verformen, wobei die Verformung durch Entzwillingen erfolgt. Durch Klappvorgänge wird die Zick-Zack-Anordnung sukzessive in eine einzige Orientierung überführt, ohne daß die Atome ihre eigentlichen Gitterplätze verlassen müssen. Die maximale Gestaltsänderung, die bei einem derartigen Umformmechanismus erzielbar ist, liegt bei ca. 8%, d.h. z.B. ein ein Meter langer Draht kann um acht Zentimeter verlängert werden. Diese Verformung ist bleibend, solange das Material auf "tiefer" Temperatur bleibt (unterhalb der Umwandlungstemperatur). Wird der verformte Martensit jedoch erwärmt, stellt sich bei Überschreiten der Umwandlungstemperatur die ursprüngliche Kristallorientierung der Hochtemperaturphase und damit die ursprüngliche Gestalt wieder ein. Der zuvor 8% gedehnte Draht wird wieder 8 cm kürzer.

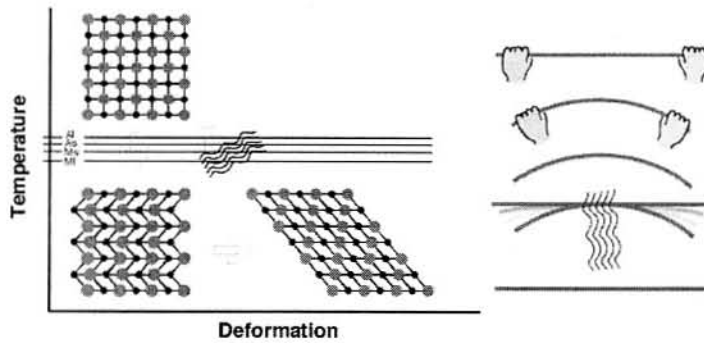


Bild 3 Martensitische Umwandlung und thermisches Formgedächtnis

Die Umwandlung von Austenit zu Martensit kann in einem bestimmten Temperaturbereich auch mechanisch induziert werden (Bild 4). Wird ein Nitinol-Bauteil im Temperaturbereich zwischen A_f und einer maximalen Temperatur M_d mechanisch belastet, wird Martensit unter dem Einfluß der mechanischen Spannung induziert. Der spannungsinduzierte Martensit wird dabei sofort durch Umklappen verformt. Die Induzierung und Verformung des Martensits ist energetisch günstiger als die Verformung des Austenits durch Versetzungsbewegung. Dehnungen bis zu 8% können so erreicht werden. Da bei dieser Temperatur ohne Belastung der Austenit die thermodynamisch stabile Phase ist, wird das Bauteil in seine ursprüngliche Form zurückkehren, sobald die verformende Kraft, bzw. Spannung, weggenommen wird. Wegen der bis um den Faktor 10 höheren "elastischen" Verformbarkeit der Nitinol-Legierungen, werden diese auch "superelastische", bzw. wegen des nicht-konventionellen Mechanismus "pseudoelastische" Legierungen genannt.

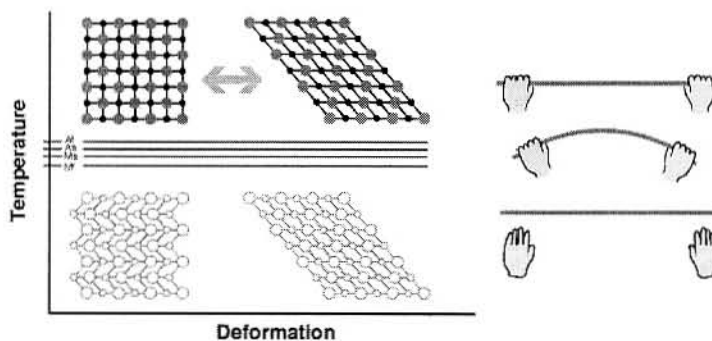


Bild 4 Spannungsinduzierter Martensit und Superelastizität

Shape Memory und Superelastizität von Nitinol-Legierungen können am besten anhand des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes erläutert werden. Die beiden Phasen Austenit und Martensit zeigen charakteristische Unterschiede im Festigkeitsverhalten. Während das Verfestigungsverhalten des Austenits bei Temperaturen genügend weit oberhalb A_f dem konventioneller Legierungen gleicht, ist das des Martensits recht ungewöhnlich. Es ist gekennzeichnet durch das sog. Martensitplateau, einen Bereich mit sehr geringer

Verfestigung (Bild 5). Hier findet die Verformung durch Entzwillingen statt. Wenn diese Verformungsmöglichkeit erschöpft ist (nach ca 8% Dehnung), müssen konventionelle Verformungsarten aktiviert werden. An das Martensitplateau schließt sich somit ein zweiter elastischer Bereich an. Bei Erreichen der wahren Streckgrenze erfolgt die Verformung plastisch durch Versetzungsbewegung.

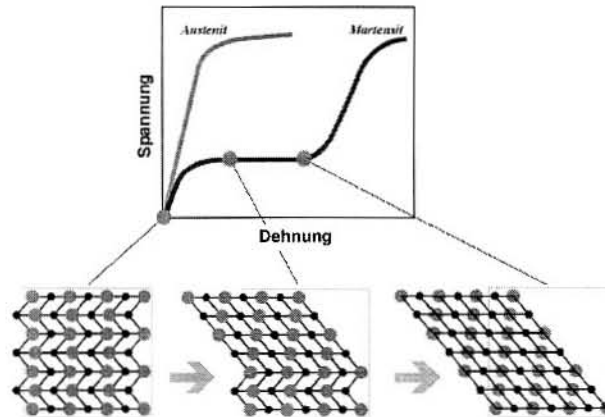


Bild 5 Verfestigungs- und Verformungsmechanismus

Wird ein Bauteil im Bereich des Plateaus bis z.B. 6% Dehnung verformt und dann entlastet, so bleibt es abgesehen von einem geringen elastischen Anteil im verformten Zustand. Durch Erwärmen auf Temperaturen über A_f kann diese Verformung allerdings wieder rückgängig gemacht werden. Verformungen über das Plateau hinaus, bzw. über die wahre Streckgrenze hinaus werden dagegen nicht rückgängig gemacht. Bei derartigen Verformungen wird zudem die Rückstellfähigkeit des Plateauanteils stark verringert.

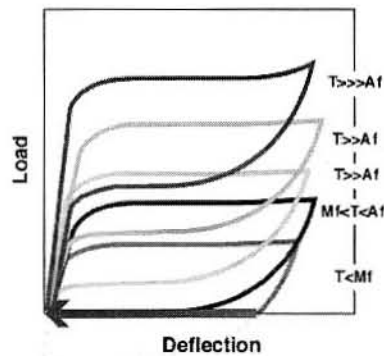


Bild 6 Spannungs-Dehnungsverhalten bei verschiedenen Temperaturen

In Bild 6 sind die Belastungs- und Entlastungskennlinien einer Nitinol-Legierung für Verformung bis ca 6% bei verschiedenen Temperaturen schematisch dargestellt. Bei Temperaturen unterhalb M_f bleibt die Verformung nach Entlastung nahezu erhalten und kann bei nachfolgender Erwärmung über A_f rückgängig gemacht werden. Bei Temperaturen zwischen A_s und A_f wird das Plateau bei höheren Spannungen erreicht

und die Verformung bei Entlastung teilweise elastisch abgebaut. Dieser elastische Anteil war nun spannungsinduzierter Martensit. Der verbleibende Anteil der Verformung (Verformung durch Umklappen des "thermischen" Martensits) verschwindet bei Erwärmung. Eine Verformung bei Temperaturen knapp oberhalb A_f ist vollständig auf die Bildung spannungsinduzierten Martensits zurückzuführen und wird bei Entlastung sofort unter Durchlaufen einer Hysterese elastisch abgebaut. Mit weiter steigender Temperatur wird das Plateau zu höheren Spannungswerten verschoben. Gleichzeitig wird eine zunehmende permanente Verformung beobachtet, die auch durch Erwärmen nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Das Plateau verschwindet schließlich bei Erreichen einer Temperatur M_d , bei der kein Martensit mehr spannungsinduziert werden kann und die Verfestigungskurve der konventioneller Legierungen entspricht. Verformungen sind nun bleibend. Bild 7 zeigt Spannungs/Dehnungs-Kurven einer superelastischen Nitinol-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen /4/.

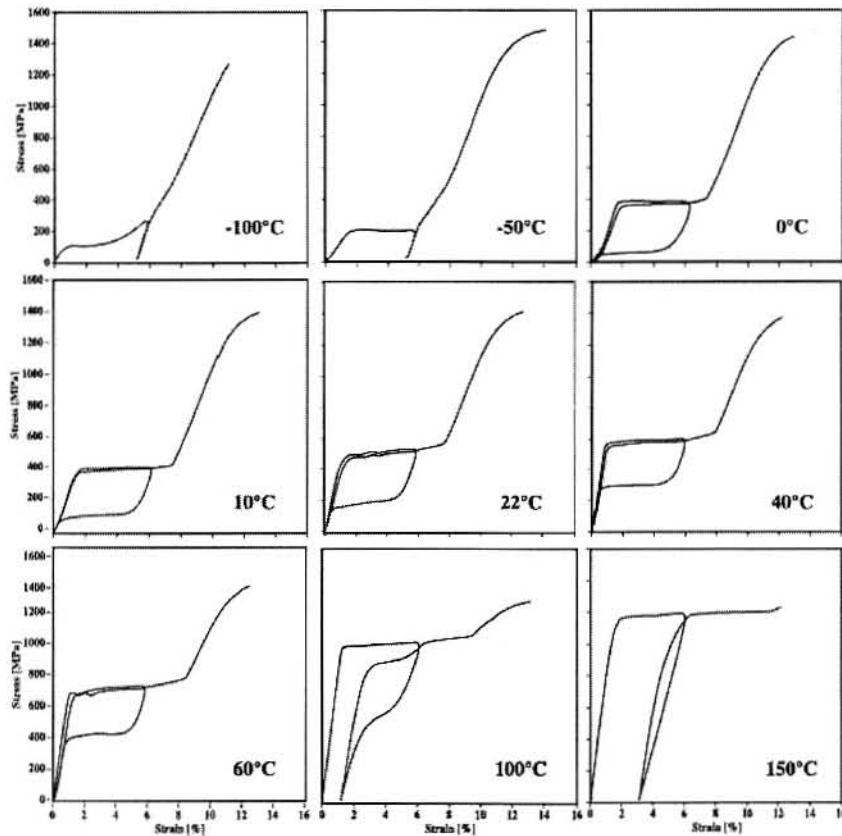


Bild 7 Zugversuch bei unterschiedlichen Temperaturen

In dem in Bild 6 behandelten Beispiel wurde eine Nitinol-Legierung mit einer nominellen Umwandlungstemperatur bei unterschiedlichen Temperaturen verformt, bzw. geprüft. Die entsprechenden Kurven können bei einer Prüfung bei Raumtemperatur (20°C) Nitinol-Legierungen mit unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen zugeordnet werden. Kurve a entspricht einer Legierung mit A_s und $A_f > 20^\circ\text{C}$ (z.B. $35^\circ\text{C}/40^\circ\text{C}$),

Kurve b einer Legierung mit $A_s < 20^\circ\text{C}$ und $A_f > 20^\circ\text{C}$ (z.B. $17^\circ\text{C}/23^\circ\text{C}$), Kurve c einer Legierung mit $A_f < 20^\circ\text{C}$ (z.B. 10°C), Kurve d einer Legierung mit $A_f \ll 20^\circ\text{C}$ (z.B. -30°C).

2.2 Optimierung der Eigenschaften

Bei der Auslegung von Bauteilen und der Wahl des Fertigungsverfahrens muß berücksichtigt werden, daß vor allem bei superelastischen Bauteilen eine Kombination von Kaltverformung und Wärmebehandlung erforderlich ist, um optimale Eigenschaften im Fertigprodukt zu erzielen. So zeigt z.B. Bild 8, daß Drähte im nur kaltverformten Zustand nicht die in den meisten Fällen gewünschte „fahnenartige“ Spannungs/Dehnungs Charakteristik aufweisen. In diesem Zustand verhält sich das Material nahezu linear elastisch, wobei elastische Dehnungen bis ca 3% erreicht werden. Um maximale superelastische Dehnung ohne nennenswerten Spannungsanstieg zu erzielen, muß nach der Kaltverformung eine Wärmebehandlung bei $400/600^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Mit dieser Wärmebehandlung wird nicht nur die maximale Dehnung und die Form der Hysterese (Fahne) beeinflusst, sondern auch die Höhe der Plateaus und der Anteil der nicht rückstellbaren Dehnung /5/.

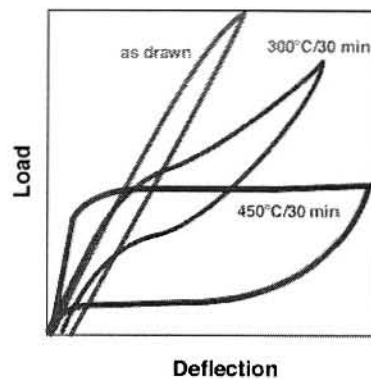


Bild 8 Einfluß von Wärmebehandlungen auf die Form der Hysterese

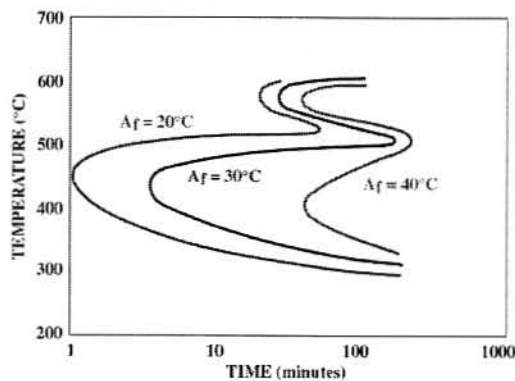


Bild 9 TTT Diagramm für eine superelastische Nitinol-Legierung /4/

Gleichzeitig kann mit dieser Wärmebehandlung die Umwandlungstemperatur in gewissen Grenzen eingestellt werden. In superelastischen Legierungen können durch Auslagern Ausscheidungen von Ni-reichen Verbindungen produziert werden, die das Verhältnis von Ni:Ti in der Matrix verschieben und damit die Umwandlungstemperatur im Bereich von ca 0 bis 40°C verändern können. Bild 9 zeigt ein sogenanntes TTT Diagramm für eine Standard-Legierung /4/.

3 Herstellung und Verarbeitung von Nitinol Legierungen

3.1 Herstellung von Nitinol-Halbzeugen

Das Erschmelzen von Ni-Ti-Legierungen erfolgt im allgemeinen im Hochvakuum durch Elektronenstrahl-, Vakuumlichtbogen- oder Vakuuminduktionsschmelzen. Bei allen Verfahren muß sowohl das Verhältnis von Nickel zu Titan, als auch der Gehalt an Verunreinigungen sowohl aus dem Vormaterial als auch aus der Ofenatmosphäre und dem Tiegelmaterial (vor allem Sauerstoff und Kohlenstoff) möglichst genau kontrolliert werden, da dadurch u.a. die Umwandlungstemperaturen verschoben werden. Der Gußblock wird dann nach weitgehend konventionellen Verfahren der Warm- und Kaltumformung bevorzugt zu Draht, unter erschwerten Bedingungen auch zu Blech und Rohr verarbeitet. Bei allen Verfahren der Kaltverarbeitung muß berücksichtigt werden, daß im Falle von Shape Memory Legierungen ein Teil der Umformung bei nachfolgenden Wärmebehandlungen wieder rückgängig gemacht wird, bzw. bei superelastischen Legierungen ein erheblicher elastischer Anteil die bleibende Verformung verringert.

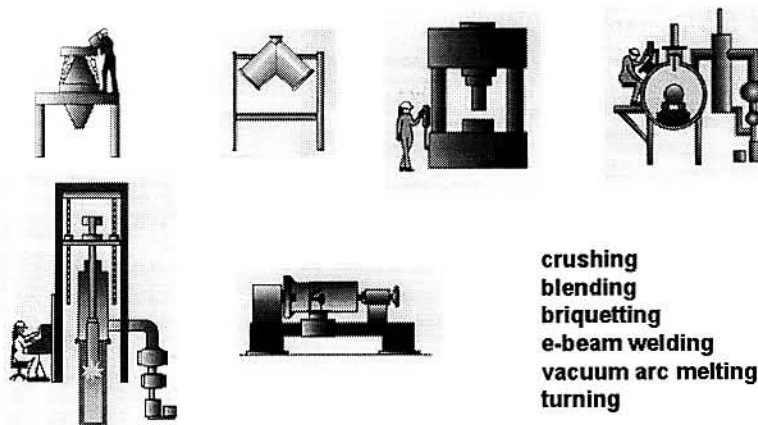


Bild 10 Herstellung von Gußblöcken (schematisch)

3.2 Verarbeitung von Nitinol Legierungen

Wie in den vorher gehenden Kapiteln eingehend erleutert, werden die Shape Memory und superelastischen Eigenschaften von Nitinol Legierungen stark von Kaltverformung und Wärmebehandlungen beeinflusst. Darüber hinaus sind herkömmliche Verfahren der

Bauteilfertigung bei Raumtemperatur wegen der extremen Elastizität des Materials, bzw. wegen seines thermischen Formgedächtnisses in den meisten Fällen nicht geeignet. Spanabhebende Verfahren zur Formgebung sind möglich, jedoch mit erheblichem Werkzeugverschleiß verbunden.

Im allgemeinen erfolgt die Formgebung unter Verwendung vorverformten Halbzeuges entweder bei erhöhter Temperatur oder durch thermisches Setzen, wobei die Teile in der gewünschten Form eingespannt und einer Wärmebehandlung bei 350 bis 600°C unterworfen werden.

Im folgenden werden einige typische Bauteilformen und deren Herstellung erläutert.

3.2.1 Schrumpfhülsen

Wird ein im martensitischen Zustand verformtes Bauteil daran gehindert, bei Erwärmung in seine ursprüngliche Gestalt zurückzukehren, spricht man von unterdrücktem Formgedächtnis [6]. Das Bauteil kann dabei eine erhebliche Kraft entwickeln. Verbindungs- und Befestigungselemente, die diesen Effekt nutzen, gehören zu den ältesten Anwendungen des Formgedächtniseffektes. Seit ca. 30 Jahren finden derartige Elemente im Flugzeugbau, Schiffsbau, sowie der Förder- und Chemietechnik Verwendung. Sie sind meist hülsenförmig und werden im allgemeinen aus kaltverformten Stangen spanend hergestellt. Da hierbei ein erheblicher Materialverlust durch Späne entsteht, wurde schon frühzeitig versucht, Rohlinge durch Napf-Fließpressen bei ca. 900°C herzustellen. Es stellte sich allerdings heraus, daß wegen des Werkzeugverschleißes und der erheblichen Nachbearbeitungskosten (z.B. Ausstanzen des Bodens und Oberflächennacharbeit) kein Kostenvorteil gegenüber dem spanabhebenden Verfahren erzielt werden konnte. Es zeigte sich außerdem, daß die beim Fließpressen entstehende Textur keine optimalen Formgedächtniseigenschaften zuließ.

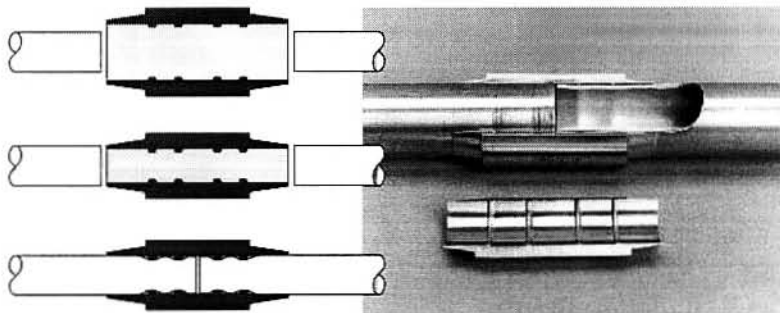


Bild 11 Rohrverbindungselement

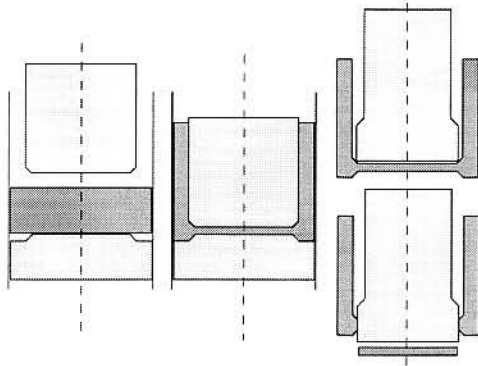


Bild 12 Rückwärts-Napf-Fließpressen zur Herstellung von Rohlingen für Rohrverbinder

3.2.2 Federn

Spiral- und Wendelfedern aus Nitinol werden vielfach als thermische Stellelemente verwendet. Sie arbeiten dabei im allgemeinen gegen einen Rückstellmechanismus, im einfachsten Fall eine Stahlfeder. Die Nitinol-Feder wird so ausgelegt, daß ihre Federkraft bei niedriger Temperatur geringer ist als die Kraft der Stahlfeder, bei hoher Temperatur (>Af) jedoch höher. Damit kann die Feder bei Erwärmung die Kraft der Gegenfeder überwinden, wird von dieser jedoch bei Abkühlung zurückgestellt /7/.

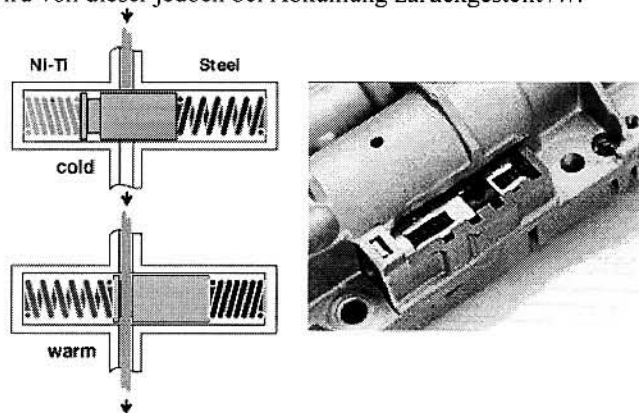


Bild 13 Thermisches Stellelement im Regelschieber eines Automatikgetriebes /8/

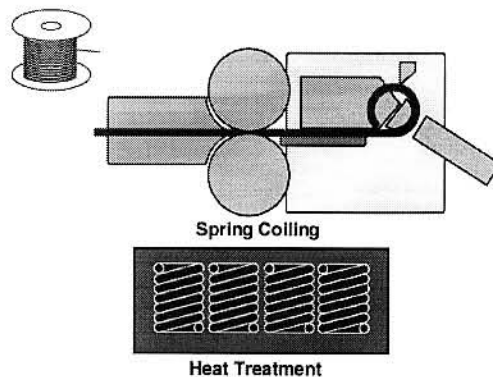


Bild 14 Warmwickeln von Nitinol-Federn

Für kleine Mengen oder komplexe Federgeometrien wird im allgemeinen vorverformter Draht auf einen Formdorn gewickelt und auf diesem Dorn wärmebehandelt. Dabei wird sowohl die Form eingestellt, als auch in gewissem Umfang die Umwandlungstemperatur reguliert. Für Massenproduktion werden beheizte Federwickelautomaten eingesetzt. Dabei fallen die Federn mit der gewünschten Form von der Maschine, müssen jedoch im allgemeinen zur Einstellung optimaler Eigenschaften thermisch nachbehandelt werden.

3.2.3 Superelastische Formteile

Superelastische Anwendungen haben eine weit größere Bedeutung erlangt als Anwendungen, die das thermische Formgedächtnis nutzen. Dies liegt vor allem daran, daß die Kontrolle der Umwandlungstemperatur nicht kritisch ist, solange die Umwandlungstemperatur unterhalb der Anwendungstemperatur liegt. Superelastische Bauteile finden vor allem in der Medizintechnik /9/, aber auch in der Konsumgüterindustrie Verwendung. Ein ausgezeichnetes Beispiel sind superelastische Brillenfassungen, die sich seit vielen Jahren im Markt durchgesetzt haben. Vor allem die Bügel stellten anfänglich eine interessante Herausforderung an die Fertigungstechnik dar. Modische Gesichtspunkte verlangten Bügel , deren Querschnitt sich entlang der Länge veränderte. Dabei sollten die superelastischen Eigenschaften zwar erhalten bleiben, die Teile sollten aber im Ohrbereich verformbar sein.

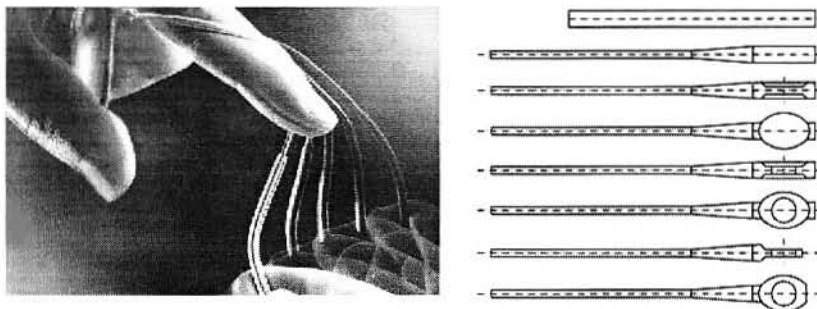


Bild 15 Superelastische Brillenfassung und Fertigungsfolge eines Bügels

Die Herstellung derartiger Teile ist in Bild 15 und 16 schematisch dargestellt. Ausgehend von weich gegläutem Draht wird zunächst der Querschnitt eines Abschnittes durch Rundhämmern reduziert und dabei kaltverformt. Der unverformte Abschnitt, der das Scharnier aufnehmen wird, wird heiß geprägt. Danach wird das Schraubenloch gebohrt und das überstehende Ende abgetrennt. Um die Eigenschaften einzustellen wird das Teil anschließend bei ca 500°C wärmebehandelt. Da der Bügel anpassbar sein muß, wird das dem Scharnier gegenüberliegende Ende selektiv durch konduktive Erwärmung weich gegläut. Dieser Bereich wird dadurch plastisch verformbar.

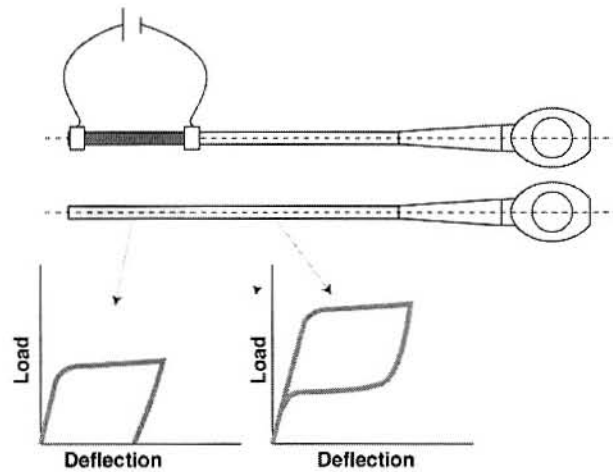


Bild 16 Partielle Wärmebehandlung zur Änderung der Werkstoffeigenschaften

Superelastische Bauteile sind heute vor allem in der Medizintechnik weit verbreitet. Dieser Industriezweig stellt das größte Wachstumspotential für die Technologie dar. Einfache Bauteile sind Drahtbiegeteile, die gestreckt durch Kanülen, Katheter oder andere Zuführinstrumente in den Körper eingebracht werden und dort elastisch in ihre Ausgangsform zurückkehren. Eines der frühesten Beispiele sind Lokalisierungshaken für die Tumorbiopsie /10/. Die Herstellung erfolgt auf einfache Weise durch Wickeln von vorverformtem Draht auf eine entsprechende Vorrichtung, Wärmebehandlung der Anordnung und anschließendes Trennen und Vereinzeln der Teile. Bei der Wärmebehandlung wird wiederum sowohl die Form eingestellt als auch die Superelastizität induziert.

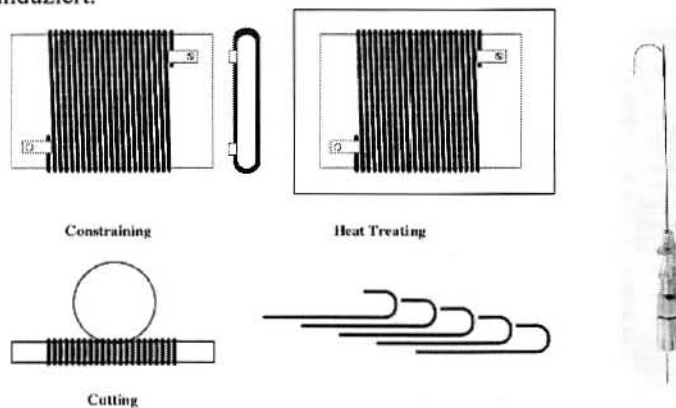


Bild 17 Herstellung superelastischer Lokalisierungshaken

Komplexere Instrumententeile werden vielfach durch Drahterosion vorverformter Rohlinge hergestellt. In Bild 18 ist schematisch die Funktionsweise einer gelenklosen Faszange dargestellt, wie sie in der Laparoskopie verwendet wird /11/. Es handelt sich um ein monolithisches Teil, das wegen des Fehlens von Schrauben, Stiften und anderer Einzelteile leicht zu reinigen und sterilisieren ist. Durch Vor- und Zurückschieben eines Überrohres wird die Zange geschlossen und geöffnet. Zur Herstellung wird ein

vorverformter Drahtabschnitt profilgeschliffen und die Zangenkontur drahterodiert. In einer Vorrichtung wird die geöffnete Zangenform eingespannt und wärmebehandelt, wobei auch hierbei sowohl die Form als auch die Eigenschaften eingestellt werden.

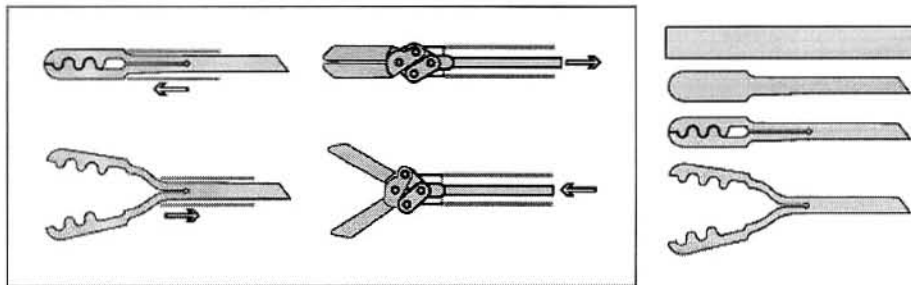


Bild 18 Gelenkloses Instrument und Fertigungsfolge

Die wohl erfolgreichste Anwendung superelastischer Nitinol Legierungen sind selbstexpandierende Stents. Stents sind Gefäßstützen, die Blutgefäße und andere Gefäße im Körper offen halten /12/. Sie werden in Kathetern im komprimierten Zustand in das Gefäß eingebracht und an der zu behandelnden Stelle aus dem Zuführsystem geschoben. Sie dehnen sich dabei elastisch oder durch den Shape Memory Effekt aus bis sie die Gefäßwand berühren und eine weitere Ausdehnung behindert wird. Stents werden im allgemeinen durch Laserschneiden aus Nitinolrohren hergestellt. Nach dem Schneiden werden sie auf Dornen aufgedehnt und wärmebehandelt. Dabei wird die Umwandlungstemperatur auf ca 30°C eingestellt. Bild 19 zeigt Stents im geschnittenen und eine Ausführungsform im aufgedehnten (Funktions-) Zustand.

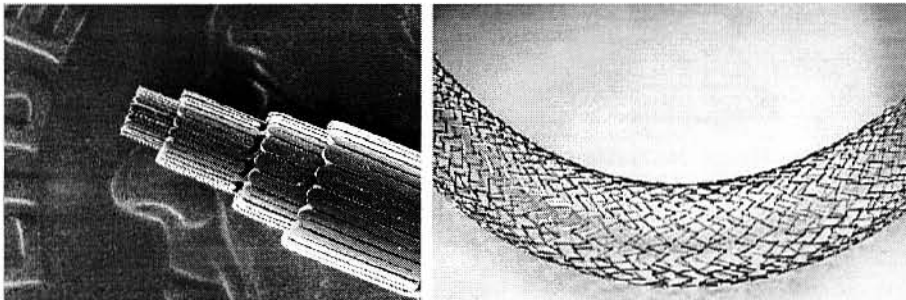


Bild 19 Stents im lasergeschnittenen und aufgedehnten Zustand

Schrifttum

- /1/ Pelton, A., Hodgson, D., Russell, S., Duerig, T.: Proc.2nd Int'l Conf. "Shape Memory and Superelastic Technologies" Monterey (1997)
- /2/ Duerig, T., Melton, K., Stöckel, D., Wayman, M.: Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann (1990)

- /3/ Stöckel, D.: Nickel-Titan Formgedächtnislegierungen, in: Produktionstechnik für Bauteile und Halbzeuge aus Nickel-Titan-Legierungen, BMBF Bericht (2000)
- /4/ Pelton, A., DiCello, J., Miyazaki, S.: Optimisation of Processing and Properties of Medical Grade Nitinol, Min. Invas. Ther. & Allied Technol. (2000) 107
- /5/ Stöckel, D., Yu, W.: Superelastic Ni-Ti-Wire, Wire Journal Int'l (1991) 45
- /6/ Stöckel, D.: Rohrverbindungssysteme aus Formgedächtnis-Legierungen, Chemie-Technik 17 (1988) 68
- /7/ Stöckel, D., Waram, T.: Thermovorable Rate Springs, Springs 30 (1991)
- /8/ Stöckel, D., Tinschert, F.: Temperature Compensation with Thermovorable Rate Springs in Automatic Transmissions, SAE Technical Paper Series 910805 (1991)
- /9/ Stöckel, D.: Nitinol Medical Devices and Implants, Min. Invas. Ther. & Allied Technol. (2000) 81
- /10/ O'Leary, J., Nicholson, J., Gattorna, R.: The Use of Ni-Ti in the Homer Mammalok, in: Duerig et al (eds): Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann (1990) 477
- /11/ Stoeckel, D., Melzer, A.: The Use of Ni-Ti Alloys for Surgical Instruments, in: P. Vincenzini (ed): Materials in Clinical Applications, Techna Srl (1995) 791
- /12/ Duerig, T., Tolomeo, D., Wholey, M.: An Overview of Superelastic Stent Design, , Min. Invas. Ther. & Allied Technol. (2000) 235