

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 79200332.9

⑤① Int. Cl.³: **C 22 F 1/00, C 22 C 9/04**

㉔ Anmeldetag: 25.06.79

③① Priorität: 10.08.78 CH 8508/78

⑦① Anmelder: **BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie, CH-5401 Baden (CH)**

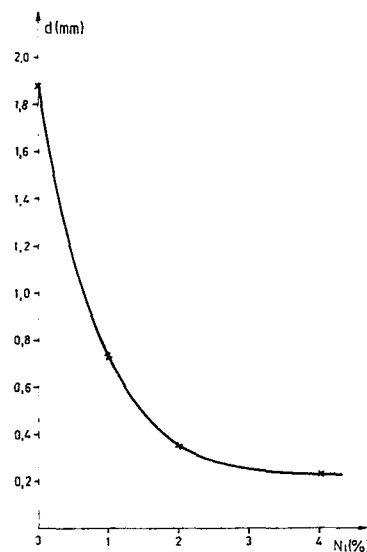
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.04.80
Patentblatt 80/7

⑦② Erfinder: **Melton, Keith, Dr., Sonnenrainstrasse 291, CH-5453 Busslingen (CH)**
Erfinder: **Mercier, Olivier, Dr., Geissbergstrasse 19, CH-5401 Baden (CH)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE FR GB IT**

⑤④ **Lötbare Formgedächtnislegierung und Verfahren zum Hartlöten dieser Formgedächtnislegierung.**

⑤⑦ Mit Hartlot lötbare Formgedächtnislegierung des β -Sondermessingtyps bestehend aus Kupfer, Zink und Aluminium mit einem Nickelzusatz zur Kornverfeinerung. Verfahren zum Hartlöten eines aus der Gedächtnislegierung bestehenden Bauteils mit einem anderen metallischen Bauteil, indem das derart gebildete Werkstück nach dem Hartlöten gesamthaft auf die Lösungstemperatur für die β -Phase der Gedächtnislegierung gebracht und anschliessend in Wasser abgeschreckt wird.



EP 0 009 266 A1

Lötbare Formgedächtnislegierung

Die Erfindung betrifft eine lötbare Formgedächtnislegierung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren zum Hartlöten nach Anspruch 4.

Formgedächtnislegierungen des Typs der Sondermessinge (System Cu/Zn/Al) sind bekannt (z.B. DE-OS 2 711 576; DE-OS 2 055 755; AT-PS 333 522). Im allgemeinen werden Legierungen dieser Art je nach Zusammensetzung zwischen 600°C und 950°C geglüht, um einen möglichst hohen Anteil an β -Phase zu erhalten. Daraufhin werden sie auf eine kritische Temperatur M_S abgeschreckt, um eine metastabile martensitische Phase zu erhalten. Je nach Zusammensetzung kann M_S ober- oder unterhalb der Raumtemperatur liegen. Beim Wiedererwärmen im Zuge von nachfolgenden Fertigungsprozessen (z.B. Löten) geht die metastabile Phase weitgehend in die stabile über und der Gedächtniseffekt geht verloren.

Aus vorgenannten Gründen geht hervor, dass im allgemeinen Gedächtnislegierungen des Cu/Zn/Al-Typs nicht lötbar sind, ohne dass dabei ihre hauptsächlichste physikalische Eigenschaft, der Gedächtniseffekt in unzulässiger Weise beeinträchtigt wird. Die Schmelzpunkte der meisten technischen Weichlote reichen bereits in die Temperatur-Größenordnung

der Ausscheidung der stabilen Phase hinein und scheiden demzufolge als Verbindungsmethoden von Bauteilen zum vorn- herein aus. Andererseits weisen Hartlote Schmelzpunkte auf, welche in der Grössenordnung der Glühtemperaturen der Ge-
5 dächtnislegierungen liegen, wodurch sich Schwierigkeiten wegen Ueberschneidung der Temperaturen ergeben. Ausserdem neigen β -Sondermessinge bei den hohen Löttemperaturen zu übermässigem Kornwachstum und anschliessender Rissanfälligkeit, so dass die derart hergestellten Verbindungen meist
10 unbrauchbar ausfallen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine lötbare Formgedächtnislegierung sowie ein zugehöriges Lötverfahren anzugeben, wobei unter Vermeidung aufwendiger Verfahrensschritte und Vorrichtungen der Gedächtniseffekt am ferti-
15 gen zusammengesetzten Bauteil voll ausgenutzt werden kann. Durch die Erfindung soll insbesondere das bei irgend welcher Erwärmung auftretende Kornwachstum der Gedächtnislegierung vermieden und deren Rissanfälligkeit wirksam herabgesetzt werden.

20 Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch die im kennzeichnenden Teil der Ansprüche 1 und 4 angegebenen Merkmale gelöst.

Der der Erfindung zugrunde gelegte massgebende Leitgedanke besteht darin, ein Hartlot zu verwenden, dessen Fliess-
25 temperatur genügend hoch über der Glühtemperatur der Gedächtnislegierung liegt, um die in jedem Falle geforderten minimalen Bedingungen an Formbeständigkeit und Festigkeit der Lötverbindung bei der besagten Glühtemperatur zu ge-

währleisten, und gleichzeitig durch Wahl der geeigneten Zusammensetzung der Gedächtnislegierung deren Kornwachstum bei hohen Temperaturen zu unterdrücken.

Weitere Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus den
5 durch eine Figur näher erläuterten Ausführungsbeispielen.

Dabei zeigt die Figur:

ein Diagramm der Korngrösse in Funktion des Nickelgehalts für eine Cu/Zn/Al/Ni-Legierung.

Ausführungsbeispiel I:

10 In einem Induktionsofen wurde unter Argonatmosphäre in einem Graphittiegel eine dem β -Sondermessing angehörende Gedächtnislegierung folgender Zusammensetzung erschmolzen:

	Zink:	14,5 %
	Aluminium:	8 %
15	Nickel:	2 %
	Kupfer:	Rest

Der auf diese Weise hergestellte Gussbarren wurde anschliessend bei einer Temperatur von 850°C zu einem Grobblech von 5 mm Dicke ausgewalzt. Aus diesem Blech wurde
20 eine Scheibe von 27 mm Durchmesser herausgeschnitten. Die Legierung obiger Zusammensetzung hat eine martensitische Umwandlungstemperatur M_s von +60°C. Von einer Kupferstange von 15 mm Durchmesser wurde ein zylindrischer Körper von 15 mm axialer Länge abgetrennt. Die coaxial zu verlötenden
25 Teile, die Scheibe aus Gedächtnislegierung und der Kupfer-

zylinder wurden auf je einer ihrer Stirnseiten mit dem
Flussmittel "Tenacity 5" (Handelsname der britischen Firma
Johnson Matthey) überzogen. Hierauf wurde der Kupferzylinder
auf die Scheibe gelegt und beide Teile mittels einer
5 Propanflamme auf eine ca. Hellkirschrotglut entsprechende
Temperatur von 850°C gebracht und mit einem Hartlot L-Ag5
nach Spezifikation DIN 8513 (Zusammensetzung 5 % Ag, 55 %
Cu, 40 % Zn) verlötet. Anschliessend wurde das rohe Werk-
stück auf Raumtemperatur abgekühlt und von übersch
10 Flussmittel- und Lotresten und anhaftendem Schmutz befreit
und gereinigt. Zwecks Ueberführung der Gedächtnislegierung
in die β -Phase und Homogenisierung wurde das gereinigte
Werkstück während 5 min bei einer Temperatur von 700°C
einer Lösungsglühung unterworfen und daraufhin in Wasser
15 abgeschreckt. Zwecks Untersuchung der Verbindung wurde das
fertige Werkstück entlang seiner Längsachse aufgetrennt.
Die Lötung erwies sich als einwandfrei, es konnten keinerlei
Risse an der Lötstelle oder in deren Umgebung fest-
gestellt werden.

20 Ausführungsbeispiel II:

In einem Induktionsofen wurde nach der unter Beispiel I
angegebenen Methode eine Gedächtnislegierung folgender Zu-
sammensetzung erschmolzen und anschliessend zu einem Blech
ausgewalzt:

25	Zink:	16,5 %
	Aluminium:	8 %
	Nickel:	2 %
	Kupfer:	Rest

Diese Legierung weist eine Temperatur M_s der martensitischen Umwandlung von -50°C auf. Entsprechend Beispiel I wurden aus Kupfer und Gedächtnislegierung je ein Teil hergestellt und mit den erwähnten Mitteln stirnseitig zusammen-
5 sammengelötet. Statt von der Löttemperatur von 850°C auf Raumtemperatur abzukühlen, wurde die Propanflamme derart eingestellt, dass das Werkstück lediglich auf dunkle Rötglut (700°C) abgekühlt wurde, worauf es einige Minuten auf dieser Temperatur gehalten und dann in Wasser abgeschreckt
10 wurde. Die Prüfung am längs zerteilten Werkstück ergab eine einwandfreie Lötverbindung.

In der Figur ist die Korngrösse d in mm in Funktion des Nickelgehaltes für eine Serie von Gedächtnislegierungen des Typs Cu/Zn/Al/Ni angegeben. Die untersuchten Legierun-
15 gen wurden während 5 min einer Lösungsglühung bei 950°C ausgesetzt, um ihre Struktur vollständig in die β -Phase überzuführen, und anschliessend in Wasser abgeschreckt. Ihre Zusammensetzung variierte in den Grenzen:

	Zink:	22 %
20	Aluminium:	8 %
	Kupfer:	70 % bis 66 %
	Nickel:	0 % bis 4 %

Die Summe des Kupfer- plus Nickelgehaltes betrug demnach stets 70 %. Aus dem Diagramm ist die kornverfeinernde Wir-
25 kung des Nickelzusatzes klar ersichtlich. Während bei der nickelfreien Cu/Zn/Al-Legierung der mittlere Durchmesser der Kristallite noch ca. 1,9 mm betrug, brachte bereits ein Nickelzusatz von nur 1 % eine Reduktion auf beinahe

einen Drittel dieses Wertes. Bei einem Nickelgehalt von 4 % war die Korngrösse mit wenig mehr als 0,2 mm fast auf einen Zehntel der ursprünglichen von herkömmlichen Gedächtnislegierungen dieses Typs abgesunken. Nickelzusätze von
 5 mehr als 4 % erwiesen sich dagegen nicht mehr sinnvoll.

Die Erfindung ist keineswegs auf die in den Beispielen angegebenen Legierungen und Verfahrensschritte begrenzt. Es können prinzipiell alle, vorwiegend die β -Phase aufweisenden Cu/Zn/Al/Ni-Legierungen mit 0,5 bis 4 % Nickel Verwen-
 10 dung finden. Diese Forderung erfüllen zum Beispiel Legierungen folgender Zusammensetzung:

	Zink:	1 bis 25 %
	Aluminium:	6 bis 15 %
	(Bedingung: 15 % \leq Al + Zn \leq 31 %)	
15	Nickel:	0,5 bis 4 %
	Kupfer:	65 bis 85 %

Bevorzugt werden Legierungen folgender Zusammensetzung verwendet:

	Zink:	12 bis 18 %
20	Aluminium:	7 bis 9 %
	Nickel:	0,5 bis 4 %
	Kupfer:	Rest, jedoch max. 85 %

Bei der Durchführung des Verfahrens ist zu beachten, dass die Fliesstemperatur des Hartlotes genügend hoch über der
 25 Lösungsglühstemperatur der Gedächtnislegierung liegt, die mindestens eingehalten werden muss, um einen möglichst

hohen Anteil (im Idealfall 100 %) ihrer Struktur in die β -Phase überzuführen. Das beim Löten verwendete Flussmittel soll möglichst verhindern, dass das Aluminium oxidiert wird und sich eine tonerdereiche Schlackenschicht
5 bildet.

Durch die erfindungsgemäße neue Gedächtnislegierung wurde die Möglichkeit geschaffen, rissfreie und dichte Lötverbindungen auf der Basis eines Hartlotes zwischen Bauteilen aus Gedächtnislegierung und einem anderen metallischen
10 Stoff herzustellen, ohne dass durch den Lötprozess irgendwelche Gedächtniseigenschaften des fertigen Werkstücks beeinträchtigt werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

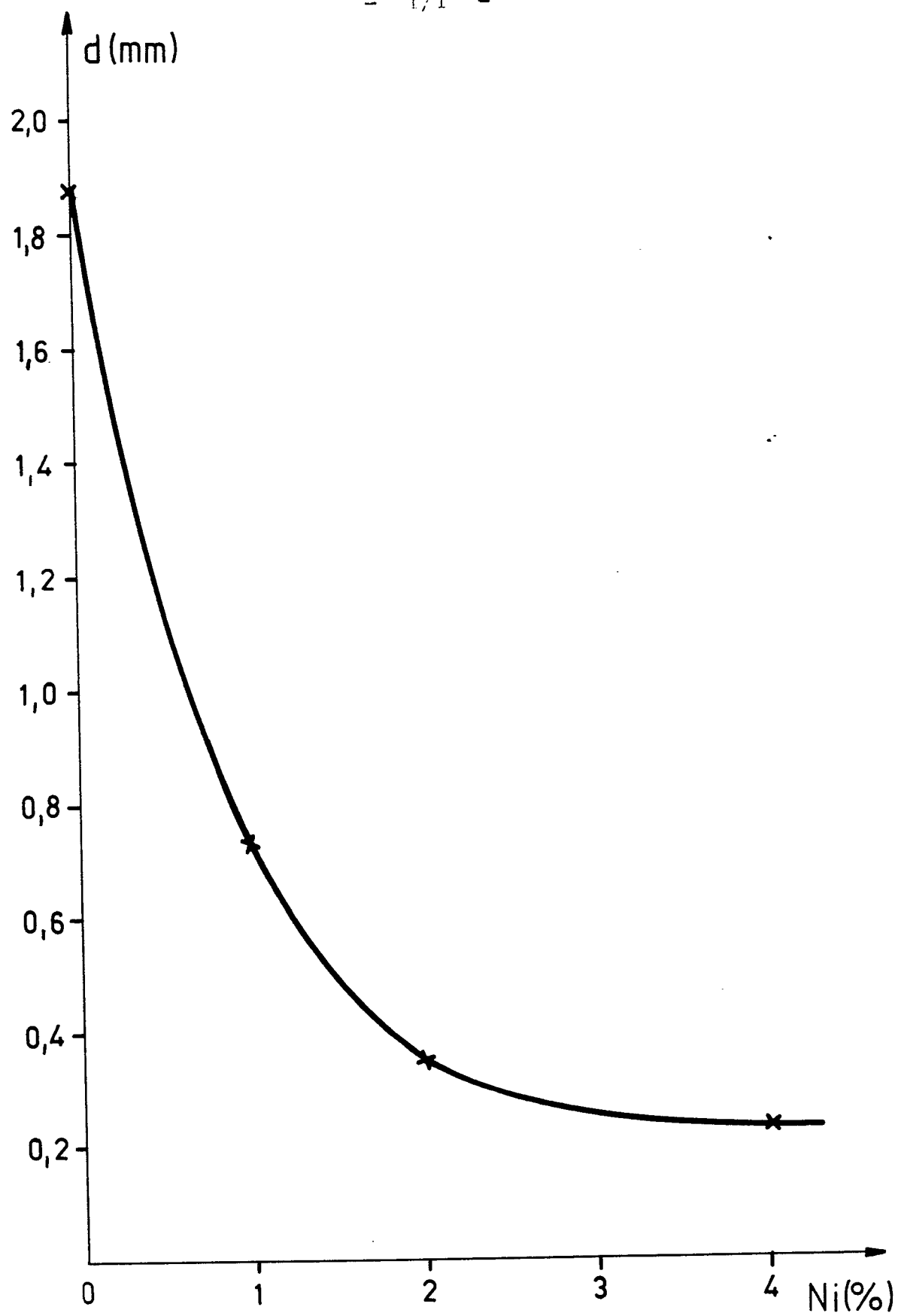
1. Lötbare Formgedächtnislegierung des β -Sondermessing-
typs auf der Basis einer Mischung von Kupfer, Zink und
Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich
zu den vorgenannten Elementen noch 0,5 bis 4 Gew.-%
5 Nickel enthält.
2. Formgedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, dass sie aus 0,5 bis 4 Gew.-% Nickel, 6 bis
15 Gew.% Aluminium, 1 bis 25 Gew.-% Zink und 65 bis 85
Gew.-% Kupfer besteht, wobei die Summe von Aluminium
10 und Zink grösser als 15 und kleiner als 31 Gew.-% ist.
3. Formgedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, dass sie aus 0,5 bis 4 Gew.-% Nickel, 7 bis 9
Gew.-% Aluminium, 12 bis 18 Gew.-% Zink, Rest Kupfer bis
zu einem Höchstgehalt von 85 % besteht.
- 15 4. Verfahren zum Hartlöten einer Formgedächtnislegierung
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Legie-
rung Nickel enthält, dass sie bei einer Temperatur ober-
halb der vom Phasendiagramm her bedingten niedrigsten
Lösungsglühtemperatur mit einem Hochtemperaturlot unter
20 Verwendung eines eine aluminiumreiche Oxydschicht ver-

- 9 -

hindernden Flussmittels gelötet und danach einer Lösungs-
glühung bei einer unterhalb des Fliesspunktes des Lotes
liegenden Temperatur unterzogen wird, und dass schliess-
lich das gelötete Werkstück von der Lösungstemperatur
5 in Wasser abgeschreckt wird.

0009266

- 1/1 -





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0009266
Nummer der Anmeldung
EP 79 20 0332

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A, D	<u>DE - A - 2 711 576</u> (RAYCHEM) * Ansprüche 1-3 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 22 F 1/00 C 22 C 9/04
	--		
A	<u>DE - A - 1 558 817</u> (VEREINIGTE DEUTSCHE METALLWERKE A.G.) * Anspruch *	1,2	
	--		
A	<u>FR - A - 2 301 604</u> (RAYCHEM) * Ansprüche 1,6,7,10 *	1,2	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
	--		
A	<u>GB - A - 572 472</u> (MOND NICKEL CY.) * Anspruch 1 *	1,2	

<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13-11-1979	Prüfer LIPPENS