

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 035 069**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
21.12.83

(51)

Int. Cl.³: **C 22 F 1/08, C 22 C 9/01**

(21)

Anmeldenummer: **80200183.4**

(22)

Anmeldetag: **03.03.80**

(54)

Formgedächtnislegierung auf der Basis von Cu/Al oder Cu/Al/Ni und Verfahren zur Stabilisierung des Zweiwegeeffektes.

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.09.81 Patentblatt 81/36

(73)

Patentinhaber: **BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Haselstrasse, CH-5401 Baden (CH)**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.12.83 Patentblatt 83/51

(72)

Erfinder: **Melton, Keith, Dr., Sonnenrainstrasse 291, CH-5453 Busslingen AG (CH)**
Erfinder: **Mercier, Olivier, Dr., Geissbergstrasse 19, CH-5400 Ennetbaden AG (CH)**
Erfinder: **Riegger, Helmut, Dr., Sonnenrainstrasse 295, CH-5453 Busslingen AG (CH)**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT SE

(56)

Entgegenhaltungen:
GB - A - 433 534
GB - A - 1 346 047

EP 0 035 069 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Formgedächtnislegierung auf der Basis von Cu/Al oder Cu/Al/Ni und Verfahren zur Stabilisierung des Zweiwegeffektes

Die Erfindung geht aus von einer Formgedächtnislegierung nach der Gattung des Anspruchs 1 und von einem Verfahren zur Stabilisierung des Zweiwegeffektes nach der Gattung der Ansprüche 6 und 7.

Kupferreiche Formgedächtnislegierungen, welche eine zur martensitischen Umwandlung befähigte β -Phase (β -Messing-Typ) aufweisen, sind seit längerer Zeit bekannt z. B. aus: R. Haynes, Some Observations on Isothermal Transformations of Eutectoid Aluminium Bronzes Below Their M_s Temperatures, Journal of the Institute of Metals 1954–55, Vol. 83, Seiten 357–358; W. A. Rachinger, A »super-elastic« single crystal calibration bar, British Journal of Applied Physics, Vol. 9, Juni 1958, Seiten 250–252; R. P. Jewett, D. J. Mack, Further Investigation of Copper-Aluminium Alloys in the Temperature Range below the

$$\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma_2$$

Eutectoid, Journal of the Institute of Metals 1963–64, Vol. 92, Seiten 59–61; K. Otsuka and K. Shimizu, Memory Effect and Thermoelastic Martensite Transformation in Cu–Al–Ni-Alloy, Scripta Metallurgia, Vol. 4, 1970 Pergamon Press Inc., Seiten 469–472; Kazuhiro Otsuka, Origin of Memory Effect in Cu–Al–Ni-Alloy, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 10, No. 5, May 1971, Seiten 571–579.

Diese Legierungen zeigen zwar in einem über der Raumtemperatur liegenden Temperaturbereich von mehr als 100°C (was für Temperaturüberwachungsgeräte und Überstromschalter besonders interessant ist) gegenüber den ebenfalls bekannten Ni/Ti-Legierungen einen deutlichen Gedächtniseffekt, sind aber metastabil. Das heißt, daß sie im gewünschten Temperaturbereich diffusionsbedingten Phasenumwandlungen unterworfen sind. Bei der Ansprechtemperatur oder knapp oberhalb derselben wandelt sich die Hochtemperatur- β -Phase um und der Gedächtniseffekt geht verloren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei Temperaturen von über 100°C alterungsbeständige Gedächtnislegierungen des Cu/Al- oder Cu/Al/Ni-Typs sowie ein Verfahren zu deren Herstellung bzw. Stabilisierung des Zweiwegeffektes anzugeben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale der Ansprüche 1, 6 und 7 gelöst.

Das Verfahren der Stabilisierung besteht im wesentlichen in einer Wärmebehandlung der im gegossenen oder warmgeknetzten Zustand vorliegenden Legierung nach der letzten im β -Mischkristallgebiet liegenden Glühung im Temperaturbereich von 600 bis 950°C (5 bis 60 min) und vor der Induzierung des Zweiwegeffektes. Die Wärmebehandlung stellt eine Glühung im Temperaturbereich von 200 bis 350°C dar, welche prinzipiell auf zwei Arten durchge-

führt werden kann. In einem ersten Verfahren wird die Legierung nach der letzten Glühung im β -Mischkristallgebiet auf Raumtemperatur abgeschreckt und anschließend während 0,1 bis 10 h im Temperaturbereich von 200 bis 350°C angelassen. In einem zweiten Verfahren wird die Legierung nach der letzten Glühung aus dem β -Mischkristallgebiet direkt in ein Öl-, Salz-, Metall- oder Sandbad von 250 bis 350°C abgeschreckt, hier während 0,5 bis 10 min gehalten und schließlich an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. In beiden Fällen folgt auf diese Wärmebehandlung eine Verformung von 1 bis 6% im Bereich von 30°C oberhalb bis 50°C unterhalb des Punktes der martensitischen Umwandlung M_s zwecks Induzierung des Zweiweg-Gedächtniseffektes.

Das Verfahren erstreckt sich auf die gesamte Legierungsgruppe des β -Typs Cu/Al und Cu/Al/Ni, insbesondere auf Legierungen mit 10 bis 15 Gew.-% Aluminium, 0 bis 6 Gew.-% Nickel, Rest Kupfer. Dabei kann das Nickel in den Legierungen vom Typ Cu/Al/Ni teilweise oder vollständig durch Mangan, Eisen, Kobalt oder eine Mischung von mindestens zweier dieser Elemente ersetzt sein. Nach diesem Verfahren hergestellte Legierungen sind bis zu 300°C alterungsbeständig, d. h. sie bestehen vorwiegend aus der β -Hochtemperaturphase und zeigen einen stabilen Zweiwegeffekt.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele beschrieben.

Ausführungsbeispiel I (Erläuterung des Standes der Technik)

Als Ausgangsmaterial diente eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung:

Aluminium:	13 Gew.-%
Nickel:	3 Gew.-%
Kupfer:	Rest

Die Legierung wurde schmelzmetallurgisch hergestellt, zu einem Barren vergossen und anschließend bei 700°C derart warmverformt, daß ein Stab von 10 mm Durchmesser entstand. Anschließend wurde der Stab einer Glühung im β -Mischkristallgebiet von 10 min bei 750°C unterworfen und in Wasser abgeschreckt. Aus dem Stab wurden Torsionsproben von 40 mm totaler und 22 mm Meßlänge bei 3 mm Durchmesser herausgearbeitet. Der Zweiwegeffekt wurde dadurch induziert, daß die Proben einer Torsionsbeanspruchung in der Nähe des martensitischen Umwandlungspunktes M_s (150°C) derart unterworfen wurden, daß die Torsionsdehnung stufenweise bis auf 4 bis 5% erhöht wurde bei gleichzeitigem Durchlaufen eines Erwärmungs/Abkühlungs-Zyklus. Hierauf wurden die Proben während 1 h bei einer Temperatur von

300°C gegläht. Die Nachprüfung ergab, daß der Gedächtniseffekt völlig verschwunden war.

Ausführungsbeispiel II

Eine Legierung gemäß Beispiel 1 wurde ähnlich wie im Beispiel 1 geschmolzen, gegossen, warmverformt, gegläht und in Wasser abgeschreckt. Der erhaltene Stab wurde dann zusätzlich während 3 h bei 300°C angelassen. Nach dem Herausarbeiten der Proben gemäß Beispiel I wurde der Zweieffekt in der gleichen Weise induziert. Nach einem zusätzlichen Glühen der Proben während 8 h bei 300°C hatte der Zweieffekt noch in keiner Weise nachgelassen. Selbst nach einer Glühdauer von 500 h bei 300°C war immer noch ein Zweieffekt — wenn auch schwächer — nachweisbar.

Ausführungsbeispiel III

Eine Legierung gemäß Beispiel I wurde geschmolzen, gegossen und zu einem Stab von 10 mm Durchmesser warmverformt. Aus diesem Stab wurde durch Warmwalzen ein Band von 1,5 mm Dicke und 10 mm Breite hergestellt. Daraus wurden Biegeproben von 60 mm Länge geschnitten und der üblichen Glühung während 10 min bei 750°C unterworfen. Hierauf wurden die Proben direkt in ein Salzbad von 300°C abgeschreckt, während 2 min auf dieser Temperatur gehalten und dann in Luft abgekühlt. Während des Abkühlvorganges wurden die Proben um einen Winkel von 90°C gebogen, wodurch der Zweieffekt induziert wurde. Nach mehrstündiger Erhitzung auf 300°C konnte der Effekt in unverminderter Größe nachgewiesen werden.

Die Erfindung ist nicht auf die vorstehenden Beispiele beschränkt. Das Verfahren kann prinzipiell auf alle β -Kupferlegierungen des Cu/Al- oder Cu/Al/Ni-Typs angewendet werden. Eine weitere günstige Leögierung hat folgende Zusammensetzung:

Aluminium:	13,25%
Nickel:	3%
Kupfer:	Rest

Es zeigt sich, daß die Höhe der Umwandlungstemperatur M_s offenbar durch geringe Variationen im Aluminiumgehalt stark beeinflußt werden kann. Weitere Beeinflussungen sind durch die oben erwähnten Substitute Mangan, Eisen, Kobalt möglich.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wurden Gedächtnislegierungen geschaffen, welche bis über den in der Elektrotechnik und in vielen industriellen und Haushaltsanwendungen üblichen Bereich der Temperaturüberwachung hinaus alterungsbeständig sind und einen stabilen Zweieffekt zeigen. Damit schließen sie eine bisher vorhandene Lücke in der Überwachungstechnik.

Patentansprüche

1. Formgedächtnislegierung vom Typ Cu/Al oder Cu/Al/Ni, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu einer Temperatur von 300°C alterungsbeständig ist, vorwiegend aus der β -Hochtemperaturphase besteht und im Temperaturbereich von 100 bis 250°C einen stabilen Zweieffekt zeigt.
2. Formgedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 10 bis 15 Gew.-% Aluminium, 0 bis 6 Gew.-% Nickel, Rest Kupfer besteht.
3. Formgedächtnislegierung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 13,25 Gew.-% Aluminium, 3 Gew.-% Nickel, Rest Kupfer besteht.
4. Formgedächtnislegierung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 13 Gew.-% Aluminium, 3 Gew.-% Nickel, Rest Kupfer besteht.
5. Formgedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Nickel in den Legierungen vom Typ Cu/Al/Ni zum Teil oder vollständig durch mindestens eines der Elemente Mangan, Eisen, Kobalt ersetzt ist.
6. Verfahren zur Stabilisierung des Zweieffektes bis zu einer Temperatur von 300°C einer Formgedächtnislegierung vom Typ Cu/Al oder Cu/Al/Ni, welche im gegossenen oder warmgekneten Ausgangszustand vorliegen kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung zunächst während 5 bis 60 min im Temperaturbereich zwischen 600 und 950°C gegläht, in Wasser abgeschreckt und während 0,1 bis 10 h bei einer Temperatur von 200 bis 350°C angelassen und schließlich zur Induzierung des Zweieffektes im Temperaturbereich von 30°C oberhalb bis 50°C unterhalb des Umwandlungspunktes M_s um einen Betrag von 1 bis 6% verformt wird.
7. Verfahren zur Stabilisierung des Zweieffektes bis zu einer Temperatur von 300°C einer Formgedächtnislegierung vom Typ Cu/Al oder Cu/Al/Ni, welche im gegossenen oder warmgekneten Ausgangszustand vorliegen kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung zunächst während 5 bis 60 min im Temperaturbereich zwischen 600 und 950°C gegläht, in ein Metall-, Salz-, Öl- oder Sandbad auf eine Temperatur zwischen 250 und 350°C abgeschreckt, auf dieser Temperatur während 0,5 bis 10 min gehalten und dann an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt und schließlich zur Induzierung des Zweieffektes im Temperaturbereich von 30°C oberhalb bis 50°C unterhalb des Umwandlungspunktes M_s um einen Betrag von 1 bis 6% verformt wird.

Claims

1. Memory alloy of the Cu/Al or Cu/Al/Ni type, characterised in that it is non-aging up to a temperature of 300°C, consists predominantly of

the β -high temperature phase and shows a stable two-way effect in the temperature range from 100 to 250°C.

2. Memory alloy according to Claim 1, characterised in that it consists of 10 to 15% by weight of aluminium and 0 to 6% by weight of nickel, the remainder being copper.

3. Memory alloy according to Claim 2, characterised in that it consists of 13.25% by weight of aluminium and 3% by weight of nickel, the remainder being copper.

4. Memory alloy according to Claim 2, characterised in that it consists of 13% by weight of aluminium and 3% by weight of nickel, the remainder being copper.

5. Memory alloy according to Claim 1, characterised in that the nickel in the alloys of the Cu/Al/Ni-type is partially or wholly replaced by at least one of the elements manganese, iron and cobalt.

6. Process for stabilising the two-way effect up to a temperature of 300°C in a memory alloy of the Cu/Al- or Cu/Al/Ni-type, which alloy can be present in a cast or warm-wrought initial state, characterised in that the alloy is first annealed for 5 to 60 minutes in the temperature range between 600 and 950°C, is quenched in water and artificially aged for 0.1 to 10 hours at a temperature of 200 to 350°C and, finally, for inducing the two-way effect, is deformed by an amount of 1 to 6% in the temperature range from 30°C above to 50°C below the transformation point M_s .

7. Process for stabilising the two-way effect up to a temperature of 300°C in a memory alloy of the Cu/Al- or Cu/Al/Ni-type, which alloy can be present in a cast or warm-wrought initial state, characterised in that the alloy is first annealed for 5 to 60 minutes in the temperature range between 600 and 950°C, is quenched to a temperature between 250 and 350°C in a metal bath, salt bath, oil bath or sand bath, is held at this temperature for 0.5 to 10 minutes and is then cooled in air to room temperature and, finally, for inducing the two-way effect, is deformed by an amount of 1 to 6% in the temperature range from 30°C above to 50°C below the transformation point M_s .

Revendications

1. Alliage à mémoire de forme du type Cu/Al ou Cu/Al/Ni, caractérisé en ce qu'il est stable au

vieillessement jusqu'à une température de 300°C, consiste principalement en la phase de haute température β et manifeste un effet de réversibilité stable dans l'intervalle de température de 100 à 250°C.

2. Alliage à mémoire de forme suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en 10 à 15% en poids d'aluminium, en 0 à 6% en poids de nickel et pour le reste en cuivre.

3. Alliage à mémoire de forme suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'il consiste en 13,25% en poids d'aluminium, en 3% en poids de nickel et pour le reste en cuivre.

4. Alliage à mémoire de forme suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'il consiste en 13% en poids d'aluminium, en 3% en poids de nickel et pour le reste en cuivre.

5. Alliage à mémoire de forme suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le nickel dans les alliages du type Cu/Al/Ni est remplacé partiellement ou complètement par au moins un des éléments manganèse, fer et cobalt.

6. Procédé de stabilisation de l'effet de réversibilité jusqu'à une température de 300°C, d'un alliage à mémoire de forme, du type Cu/Al ou Cu/Al/Ni qui peut être présenté à l'état coulé ou à l'état travaillé à chaud, caractérisé en ce qu'on recuit l'alliage d'abord pendant 5 à 60 minutes dans l'intervalle de température de 600 à 950°C, on le trempe à l'eau et on le maintient pendant 0,1 à 10 heures à une température de 200 à 350°C et finalement, pour induire l'effet de réversibilité, on le déforme à raison de 1 à 6% dans l'intervalle de température de 30°C au-dessus à 50°C en dessous de la température de transformation M_s .

7. Procédé de stabilisation de l'effet de réversibilité jusqu'à une température de 300°C d'un alliage à mémoire de forme du type Cu/Al ou Cu/Al/Ni qui peut être présenté sous forme coulée ou sous forme travaillée à chaud, caractérisé en ce qu'on chauffe l'alliage d'abord pendant 5 à 60 minutes dans l'intervalle de température de 600 à 950°C, on le trempe dans un bain de métal, de sel, d'huile ou de sable à une température de 250 à 350°C, on le maintient à cette température pendant 0,5 à 10 minutes et on le refroidit ensuite à l'air, puis, pour induire l'effet de réversibilité, on le soumet à une déformation à raison de 1 à 6% dans l'intervalle de température de 30°C au-dessus à 50°C en dessous de la température de transformation M_s .