

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 035 070
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 80200185.9

⑸ Int. Cl.³: **C 22 C 9/01**, **C 22 C 19/03**,
C 22 C 1/04

⑱ Anmeldetag: 03.03.80

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.81
Patentblatt 81/36

⑦ Anmelder: **BBC Brown, Boveri & Cie.**
(Aktiengesellschaft), CH-5401 Baden (CH)

③ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LU**
NL SE

⑦ Erfinder: **Melton, Keith, Dr., Sonnenrainstrasse 291,**
CH-5453 Busslingen AG (CH)
Erfinder: **Mercler, Olivier, Dr., Geissbergstrasse 19,**
CH-5400 Ennetbaden AG (CH)
Erfinder: **Riegger, Helmut, Dr., Sonnenrainstrasse 295,**
CH-5453 Busslingen AG (CH)

⑤ Gedächtnislegierung auf der Basis eines kupferreichen oder nickelreichen Mischkristalls.

⑤ Pulvermetallurgisch hergestellte, als β -Hochtemperaturphase vorliegende feinkörnige kupferreiche oder nickelreiche Gedächtnislegierung mit in der Matrix eingelagerten, als Kornwachstumshemmende Dispersoide wirkenden Metalloxydpartikeln. Gegenüber schmelzmetallurgisch hergestellten Guß- und Knetlegierungen wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften wie Dehnung, Zähigkeit und Arbeitsvermögen.

EP 0 035 070 A1

Gedächtnislegierung auf der Basis eines kupferreichen
oder nickelreichen Mischkristalls

Die Erfindung geht aus von einer Gedächtnislegierung nach der Gattung des Anspruchs 1.

Kupferreiche und nickelreiche Gedächtnislegierungen sind bekannt und in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben worden (z.B. US-PS 3 783 037 und US-PS 4 019 925). Derartige Gedächtnislegierungen, die dem allgemeinen Typ mit der β -Hochtemperaturphase angehören, werden allgemein schmelzmetallurgisch hergestellt.

Beim Giessen dieser Legierungen wird in der Regel ein grobkörniges Gefüge erhalten, welches durch die anschliessende Glühung im Bereich der β -Mischkristalle durch Kornwachstum noch weiter vergrößert wird und durch thermomechanische Behandlung nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Dementsprechend sind die mechanischen Eigenschaften, vor allem die Dehnung und Kerbzähigkeit solcherweise hergestellter Gedächtnislegierungen verhältnismässig schlecht und ihr Anwendungsbereich begrenzt.

Es besteht daher ein Bedürfnis, diese Gedächtnislegierungen metallurgisch derart zu verbessern, dass für sie weitere praktische Anwendungsgebiete erschlossen werden können.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Gedächtnislegierungen des Typs Cu/Zn/Al pulvermetallurgisch, ausgehend von fertigen, der Endzusammensetzung entsprechenden Ausgangslegierungen herzustellen (z.B. M. Follon, E. Aernoudt, Powder-metallurgically processed shape-memory alloys, 5th European Symposium on Powder Metallurgy, Stockholm 1978, S. 275 - 281). Dabei wird das fertige Pulver eingekapselt, kaltverdichtet, warmverdichtet und stranggepresst.

Diese Methode ist jedoch zur Herstellung von kompakten und dichten Fertigkörpern aus Cu/Al/Ni und Ni/Al ungeeignet, da sich das Pulver nicht verdichten lässt und wieder zerfällt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Gedächtnislegierungen auf der Basis von Cu/Al, Cu/Al/Ni und Ni/Al anzugeben, die sich zu dichten, kompakten Körpern mit guten mechanischen Eigenschaften und gleichzeitig zu genau reproduzierbaren Werten der Umwandlungstemperatur und anderen mit dem Gedächtniseffekt zusammenhängenden Grössen verarbeiten lassen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Der Kern der Erfindung besteht im Vorhandensein von Metalloxyden, welche in Form feinverteilter Dispersoide in der metallischen Matrix der Legierungen eingebettet sind. Derartige Metalloxyde können sowohl als separate Pulver wie auch als natürliche Gehalte der Ausgangssubstanzen in das Endprodukt eingebracht werden, dessen Herstellung in vorteilhafter Weise pulvermetallurgisch erfolgt. Ein wesentliches

5 Merkmal des Verfahrens besteht darin, weder von Elementarpulvern noch von einem der Endlegierung entsprechenden Ausgangspulver auszugehen, sondern eine Mischung aus vorlegierten Pulvern und speziell zusammengesetzter Pulvermischungen zu benutzen. Damit kann die erforderliche Duktilität bei weitgehender Freiheit bezüglich Zusammensetzung dem Verarbeitungsprozess optimal angepasst werden. Die Korngrösse der Kristallite des fertigen Körpers kann weitgehend vorausbestimmt werden. Ein Kornwachstum ist dank
10 des Vorhandenseins der Dispersoide nicht zu befürchten. Zusammenhängende, die Homogenisierung behindernde und die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigende Oxydhäute werden vermieden.

15 Als geeignete Dispersoide bieten sich vor allem Al_2O_3 , Y_2O_3 und TiO_2 oder beliebige Mischungen dieser Oxyde an. Dabei soll ihr Gehalt vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% der Gesamtmasse der Legierung ausmachen und ihre Partikel einen mittleren Durchmesser um 10 \AA bis 1μ aufweisen.

20 Al_2O_3 kann in vorteilhafter Weise in Form der Oxydhülle des zu verwendenden Pulvers aus Aluminium bzw. einer aluminiumreichen Vorlegierung in den Herstellungsprozess eingeführt werden. In diesem Fall kann das Mischen der Pulver in einem Taumelmischer vorgenommen werden. Y_2O_3 und TiO_2 werden den Metallpulvern separat in Form sehr feiner Partikel zuge-
25 mischt und unter einem den Luftsauerstoff fernhaltenden organischen Lösungsmittel (Toluol, Aethylalkohol) in einer Kugelmühle oder einem Attritor gemahlen und mechanisch legiert.

- 4 -

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele beschrieben:

Ausführungsbeispiel I:

Es wurde ein Rundstab aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung der Matrix hergestellt:

Aluminium:	12,75 Gew.-%
Nickel:	3 Gew.-%
Kupfer:	84,25 Gew.-%

Als Ausgangsmaterialien wurden folgende Pulver verwendet:

10. Pulver A: Cupro-Aluminium: 93 Gew.-% Cu; 7 Gew.-% Al, erschmolzen, atomisiert; Korngrösse 40 - 100 μ .
Hersteller Baudier.

15. Pulver B: Aluminium premixe 202 AC: 96 Gew.-% Al; 4 Gew.-% Cu, Korngrösse 23 - 28 μ .
Hersteller Alcoa.

Pulver C: Reinnickel: 100 Gew.-% Ni
Korngrösse 44 μ .
Mond-Nickel (z.B. Int. Nickel Co.)

- 5 -

Folgende Einwaage wurde während 10 min in einem Taumelmischer gemischt:

Pulver A:	903,03 g
Pulver B:	66,97 g
Pulver C:	30 g
<hr/>	
Total:	1000 g
<hr/>	

240 g dieser Pulvermischung wurden in einen Gummischlauch von 20 mm Innendurchmesser abgefüllt und bei einem Druck von 8000 bar isostatisch zu einem Zylinder von 18 mm Durchmesser und 220 mm Höhe verpresst. Der Grünling wurde im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 950°C während 1 h reduziert und vorgesintert und anschliessend im Argonstrom bei einer Temperatur von 950°C während 19 h fertiggesintert. Der rohe Sinterkörper wurde auf einen Durchmesser von 17 mm abgedreht, in ein weichgeglühtes Kupferrohr von 20 mm Aussendurchmesser eingeführt und durch Abdecken der Enden mittels Stöpsel und Verlöten unter Argonatmosphäre vollständig eingekapselt. Das derart gebildete Werkstück wurde nun abwechselungsweise einer thermomechanischen Bearbeitung und einer Homogenisierungsglühung im Argonstrom während je 1 h bei 950°C unterworfen. Im vorliegenden Fall bestand die thermomechanische Bearbeitung in einem Rundhämmern bei 950°C, wobei im 1. Rundhämmerstich der Durchmesser des Stabes auf 18 mm und bei jedem weiteren

Stich um je 2 mm reduziert wurde. Dabei wurde so vorgegangen, dass auf je 2 thermomechanische Operationen eine Homogenisierungsglühung folgte. Der auf 8 mm Durchmesser heruntergehämmerte Stab wurde schliesslich einer abschliessenden Glühung im Argonstrom während 15 min bei einer Temperatur von 950°C unterworfen und unmittelbar daraufhin in Wasser abgeschreckt. Die Prüfung ergab für das Werkstück eine Dichte von 99,5 - 99,8 % des theoretischen Wertes. Der als Dispersoid vorhandene Aluminiumoxydgehalt betrug dabei 1,8 %.

Ausführungsbeispiel II:

Es wurde ein Band aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung der Matrix hergestellt:

Aluminium:	13 Gew.-%
Nickel:	3 Gew.-%
Kupfer:	84 Gew.-%

Die unter dem Beispiel I angegebenen Pulver wurden wie folgt eingewogen und während 12 min in einem Taumelmischer gemischt:

- 7 -

Pulver A:	900,2 g
Pulver B:	69,8 g
Pulver C:	30 g
<hr/>	
Total:	1000 g
<hr/>	

- 5 240 g dieser Pulvermischung wurden in ein weichgeglühtes Tombakrohr von 20 mm Innendurchmesser und 1,6 mm Wandstärke abgefüllt und durch Abdecken der Enden und Verlöten unter Argonatmosphäre vollständig eingekapselt. Hierauf wurde das Rohr samt Pulver bei einem Druck von
- 10 12 000 bar isostatisch gepresst und der Pressling im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 850°C während 1 1/2 h reduziert und vorgesintert und anschliessend im Argonstrom bei einer Temperatur von 820°C während 22 h fertiggesintert. Daraufhin wurde das Werkstück in 2 Rundhämmerstichen bei
- 15 einer Temperatur von 900°C auf 18 bzw. 16 mm Durchmesser reduziert und während 1 h im Argonstrom bis 920°C homogenisiert. Es folgten nochmals 2 Rundhämmerstiche bei 900°C, so dass der Stab schliesslich einen Durchmesser von 13 mm hatte. Nach abermaliger Homogenisierung während 1 h bei
- 20 920°C wurde der Stab in mehreren aufeinanderfolgenden Warmwalzoperationen mit jeweils 20 - 25 % Querschnittssabnahme zu einem Band von 1,5 mm Dicke und 20 mm Breite heruntergewalzt. Nach einer abschliessenden Glühung bei 950°C während 12 min wurde das Band in Wasser abgeschreckt. Die Dichte
- 25 des fertigen Bandes betrug 99,7 % des theoretischen Wertes. Der Aluminiumoxydgehalt (Dispersoid) betrug dabei 1,8 %.

Eine Gegenüberstellung dieser Legierung mit 13 Gew.-% Aluminium, 3 Gew.-% Nickel und 84 Gew.-% Kupfer dient zur Illustration der Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Legierungen:

5		Gusslegierung	Erfindungsgemässe Legierung mit Dispersoid
	Korngrösse (μ)	1500	30
	Zugfestigkeit (MPa)	440	540
10	0,2 % Streckgrenze (MPa)	360	310
	Dehnung (%)	0,6	4,1
	Härte HV10 (950°C/10'/WQ)	180 - 210	250 - 280
15	Beim Einwegeffekt geleistete Arbeit (MJ/m ³) (Gegengewicht 4 kg)	1,23	3,38

Probekörper aus dieser Legierung wurden während 50 h, 200 h und 500 h Glühungen bei Temperaturen bis zu 950°C ausgesetzt und nachgeprüft. Es konnte keinerlei Abfall in den mechanischen Eigenschaften noch Kornwachstum festgestellt werden. Auch nach beliebig langem Glühen bei 950°C blieb der mittlere Kristallitdurchmesser von 30 μ erhalten.

Ausführungsbeispiel III:

Es wurde ein Rundstab aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung hergestellt:

5	Aluminium:	13 Gew.-%
	Nickel:	3 Gew.-%
	Kupfer:	83 Gew.-%
	Yttriumoxyd:	1 Gew.-%

Als Ausgangsmaterialien wurden folgende Pulver verwendet:

10 Pulver A: Cupro-Aluminium: 93 Gew.-% Cu; 7 Gew.-% Al,
erschmolzen, atomisiert; Korngrösse
40 - 100 μ .
Hersteller Baudier.

15 Pulver B: Aluminium premixe 202 AC: 96 Gew.-% Al;
4 Gew.-% Cu, Korngrösse 23 - 28 μ .
Hersteller Alcoa.

Pulver C: Reinnickel: 100 Gew.-% Ni.
Korngrösse 44 μ .
Mond-Nickel (z.B. Int. Nickel Co.).

20 Pulver D: Yttriumoxyd: 100 Gew.-% Y_2O_3 ,
Korngrösse < 1 μ .

Folgende Einwaage wurde während 8 h unter Toluol im Attritor gemischt, gemahlen und mechanisch legiert:

- 10 -

Pulver A:	889,4 g
Pulver B:	70,6 g
Pulver C:	30 g
Pulver D:	10 g
<hr/>	
Total:	1000 g
<hr/>	

5

Zur Verflüchtigung des Toluols wurde die Pulvermischung getrocknet und anschliessend 240 g in ein weichgeglühtes Kupferrohr von 18 mm Innendurchmesser und 2 mm Wandstärke abgefüllt und durch Abdecken der Enden und Verlöten unter Argonatmosphäre vollständig eingekapselt. Hierauf wurde das Rohr
10 samt Pulver bei einem Druck von 10 000 bar isostatisch gepresst und der Pressling im Wasserstoff/Stickstoff-Strom bei einer Temperatur von 750°C während 2 h reduziert und vorgesintert und anschliessend im Argonstrom bei einer Temperatur von 800°C während 25 h fertiggesintert. Daraufhin
15 wurde das Werkstück abwechselungsweise je 2 Rundhämmeroperationen und einer Homogenisierungsglühung bei je 900°C ähnlich Beispiel I unterworfen. Der auf 6 mm heruntergehämmerte Stab wurde einer abschliessenden Glühung bei
20 1000°C während 10 min im Argonstrom unterzogen und in Wasser abgeschreckt. Die Dichte der Matrix betrug 99,5 % des theoretischen Wertes. Die Temperatur M_s der martensitischen Umwandlung lag bei 150°C. Die mittlere Korngrösse betrug 28 μ .

25 Ausführungsbeispiel IV:

Es wurde ein Vierkantstab aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung hergestellt:

- 11 -

Aluminium:	13	Gew.-%
Nickel:	3	Gew.-%
Kupfer:	83,5	Gew.-%
Titandioxyd:	0,5	Gew.-%

- 5 Die Pulver A, B, C und D* (100 % Titandioxyd) wurden wie folgt eingewogen und während 12 h unter Aethylalkohol in einer Kugelmühle gemischt, gemahlen und mechanisch le-
giert:

	Pulver A:	894,8 g
10	Pulver B:	70,2 g
	Pulver C:	30 g
	Pulver D*:	5 g (100 % TiO_2)
	<hr/>	
	Total:	1000 g
	<hr/>	

- Nach der Verflüchtigung des Aethylalkohols wurden 250 g
15 dieser Pulvermischung in einen Gummischlauch von 35 mm
Innendurchmesser abgefüllt und bei einem Druck von 14 000
bar isostatisch zu einem Zylinder von 31 mm Durchmesser
und 80 mm Höhe verpresst. Der Grünling wurde im Wasser-
stoffstrom bei einer Temperatur von 920°C während 1 h
20 reduziert und vorgesintert und anschliessend im Argon-
strom bei einer Temperatur von 950°C während 20 h fertig-
gesintert. Der rohe Sinterkörper wurde auf einen Durch-
messer von 30 mm abgedreht, in den Rezipienten einer Strang-
presse eingesetzt und bei einer Temperatur von 780°C zu
25 einem Vierkantstab quadratischen Querschnitts von 8 mm
Kantenlänge verpresst. Das Reduktionsverhältnis (Quer-
schnittsabnahme) betrug dabei 11 : 1. Daraufhin wurde der

Stab bei einer Temperatur von 920°C während 30 min homogenisiert und anschliessend in 2 Stichen auf einer Warmziehbank bei einer Temperatur von 750°C auf eine Kantenlänge von 6 mm heruntergezogen. Nach der abschliessenden
5 Glühung bei 900°C während 15 min im Argonstrom wurde der Stab in Wasser abgeschreckt. Die Dichte der Matrix des fertigen Stabes betrug 99,8 % des theoretischen Wertes. Die Umwandlungstemperatur M_s lag bei 170°C. Der mittlere Kristallitdurchmesser betrug 26 μ bei einer Vickershärte
10 (HV10) von 280 Einheiten.

Ausführungsbeispiel V:

Es wurde eine runde Platte aus einer Gedächtnislegierung folgender Endzusammensetzung hergestellt:

15	Aluminium:	20,5 Gew.-%
	Nickel:	79 Gew.-%
	Yttriumoxyd:	0,5 Gew.-%

Als Ausgangsmaterialien wurden folgende Pulver verwendet:

- 20 Pulver A_1 : Nickel/Aluminium-Vorlegierung:
50 Gew.-% Ni; 50 Gew.-% Al,
erschmolzen, atomisiert,
Korngrösse 44 - 100 μ .
- Pulver B_1 : Reinnickel: 100 Gew.-% Ni.
Korngrösse 44 μ .
Mond-Nickel (z.B. Int. Nickel Co.).

Pulver C₁: Yttriumoxyd: 100 Gew.-% Y₂O₃,
Korngrösse < 1 µ.

Folgende Einwaage wurde während 20 h unter Toluol im Attritor gemischt, gemahlen und mechanisch legiert:

5	Pulver A ₁ :	410 g
	Pulver B ₁ :	585 g
	Pulver C ₁ :	5 g
	<hr/>	
	Total:	1000 g
	<hr/>	

Nach der Entfernung des Toluols durch Trocknen wurden 1000 g
10 dieser Pulvermischung in einen Kunststoffschlauch von 66 mm
Innendurchmesser abgefüllt und bei einem Druck von 12 000
bar isostatisch zu einem Zylinder von 60 mm Durchmesser und
80 mm Höhe zusammengepresst. Der Grünling wurde im Wasser-
stoff/Stickstoff-Strom bei einer Temperatur von 1200°C
15 während 1 h reduziert und vorgesintert und anschliessend im
Argonstrom bei einer Temperatur von 1250°C während 25 h
fertiggesintert. Der rohe Sinterkörper wurde auf einen
Durchmesser von 58 mm abgedreht, in eine weichgeglühte
Dose aus Weicheisen von 64 mm Aussendurchmesser einge-
20 führt und durch Aufsetzen des Deckels und Verlöten in Argon-
atmosphäre vollständig eingekapselt. Das derart herge-
stellte Werkstück wurde einer thermomechanischen Bearbeitung
unter einer Warmpresse, unterbrochen von Homogenisierungs-
glühungen, unterzogen. Durch abwechselungsweises Stauchen und
25 Glühen bei 1200°C wurde die Höhe des Zylinders sukzessive
auf ca. 32 mm reduziert, wobei sich das Material bis auf
ca. 95 % der theoretischen Dichte verdichtete und nun einen

- 14 -

dem Gesenk entsprechenden Durchmesser von 79 mm aufwies. Nach einer zusätzlichen Homogenisierungsglühung bei 1230°C während 1 h wurde die vorgeformte kreisrunde Platte mit parallelen ebenen Stirnflächen in ein in ihren Durch-

5 messern abgesetztes Schmiedegesenk eingesetzt und in mehreren Arbeitsgängen, welche durch Zwischenglühungen unterbrochen waren, bei Temperaturen zwischen 1220°C und 1100°C auf die fertige Form heruntergeschmiedet. Die

10 20 mm dicke Platte wies bei einem maximalen Aussen-durchmesser von 90 mm auf der oberen Seite einen radialen Wulst von 5 x 5 mm und auf der unteren Seite eine zentrale Ausnehmung von 20 mm Durchmesser und 5 mm axialer Tiefe auf. Nach einer abschliessenden Glühung bei 1300°C während

15 15 min wurde die Platte in Wasser abgeschreckt. Die Dichte der Matrix betrug 99,2 - 99,5 % des theoretischen Wertes. Die Temperatur M_s der martensitischen Umwandlung lag bei 130°C.

Ausführungsbeispiel VI:

Es wurde ein Blech aus einer Gedächtnislegierung folgender

20 Endzusammensetzung hergestellt:

Aluminium:	20	Gew.-%
Nickel:	77,8	Gew.-%
Kobalt:	1,2	Gew.-%
Titandioxyd:	1	Gew.-%

25 Als Ausgangsmaterialien wurden folgende Pulver verwendet:

Pulver A₂: Nickel/Aluminium-Vorlegierung: 50 Gew.-% Ni; 50 Gew.-% Al, erschmolzen, atomisiert
Korngrösse 44 - 100 μ .

- 15 -

Pulver B₂: Reinaluminium: 100 Gew.-% Al,
Korngrösse 44 μ
Hersteller Alcoa

5

Pulver C₂: Nickel/Kobalt-Vormischung: 98,03 Gew.-%
Ni; 1,97 Gew.-% Co;
Korngrösse < 44 μ .

Pulver D₂: Titandioxyd: 100 Gew.-% TiO₂,
Korngrösse < 1 μ

10 Folgende Einwaage wurde während 25 h unter Aethylalkohol
in einer Kugelmühle gemischt, gemahlen und mechanisch
legiert:

	Pulver A ₂ :	720 g
	Pulver B ₂ :	40 g
	Pulver C ₂ :	1220 g
	Pulver D ₂ :	20 g
15	Total:	2000 g

20 Nach der Verflüchtigung des Aethylalkohols wurden 2000 g
dieser Pulvermischung in einen Kunststoffschlauch von
66 mm Innendurchmesser abgefüllt und bei einem Druck von
12 000 bar isostatisch zu einem Zylinder von 60 mm Durch-
messer und 160 mm Höhe zusammengepresst. Der Grünling
wurde im Wasserstoff/Stickstoff-Strom bei einer Tem-
peratur von 1180°C während 1 h reduziert und vorge-
sintert und anschliessend im Argonstrom bei einer Tempera-
tur von 1220°C während 25 h fertiggesintert. Der rohe Sin-

terkörper wurde auf einen Durchmesser von 58 mm abgedreht, in ein weichgeglühtes Rohr aus korrosionsbeständigem Stahl von 64 mm Aussendurchmesser eingeführt und durch Aufsetzen von Deckeln und Verlöten in Argonatmosphäre vollständig eingekapselt. Das derart hergestellte Werkstück wurde einer thermomechanischen Bearbeitung unter einer Warmpresse, unterbrochen von Homogenisierungsglühungen, unterzogen. Durch abwechselungsweises Stauchen und Glühen bei 1180°C wurde die Höhe des Zylinders sukzessive auf ca. 64 mm reduziert, wobei sich das Material bis auf ca. 95 % der theoretischen Dichte verdichtete und nun einen dem Rezipienten der Strangpresse entsprechenden Durchmesser von 70 mm aufwies. Nach einer zusätzlichen Homogenisierungsglühung bei 1200°C während 1 h wurde der vorgeformte kreisrunde Körper in eine Strangpresse eingesetzt und bei einer Temperatur von 1250°C zu einem Flachstab rechteckigen Querschnitts von 10 x 50 mm verpresst. Das Reduktionsverhältnis (Querschnittsabnahme) betrug dabei 7,8 : 1. Daraufhin wurde der Stab bei einer Temperatur von 1300°C während 30 min homogenisiert und anschließend ein Stück von 250 mm Länge herausgeschnitten. Dieses Stück wurde in mehreren aufeinanderfolgenden Warmwalzoperationen mit entsprechenden Zwischenglühungen bei jeweils 1250 bis 1150°C zu einem Blech von 2 mm Dicke heruntergewalzt. Je 2 Stiche Querwalzen mit je 20 % Querschnittsabnahme wurden durch je 1 Stich Längswalzen mit 5 % Querschnittsabnahme (Stich zum Richten des Bleches) unterbrochen. Auf je zwei Quer- und einen Längsstich kam eine Zwischenglühung von 15 min. Nach einer abschliessenden Glühung bei 1320°C während 10 min wurde das Blech in Wasser abgeschreckt. Die Dichte der Matrix des fertigen Bleches betrug 99,8 %. Die Temperatur M_s der martensitischen Umwandlung lag bei 200°C .

Die nach den vorgenannten Verfahren hergestellten erfindungsgemässen Dispersions-Gedächtnislegierungen weisen ein feinkörniges Gefüge mit einem Kristallitdurchmesser von höchstens 100 μ auf. Im allgemeinen lässt sich - je nach

5 Wahl der Ausgangspulver - ein mittlerer Kristallitdurchmesser von 30 μ und weniger erzielen. Die Erfindung ist nicht auf die in den Beispielen angegebenen Kenngrössen beschränkt. Ganz allgemein können die Pulverzusammensetzungen und Mischungen derart variiert und substituiert werden,

10 dass die folgenden Werkstoffgrenzen für die metallische Matrix erreicht werden:

System Cu/Al bzw. Cu/Al/Ni:

	Aluminium:	10,5 bis 15 Gew.-%
	Nickel:	0 bis 6 Gew.-%
15	Kupfer:	Rest
	Nickel kann ferner teilweise oder ganz durch mindestens eines der nachfolgenden Elemente ersetzt sein:	
	Mangan	
20	Eisen	
	Kobalt	

System Ni/Al bzw. Ni/Al/Co:

	Aluminium:	17 bis 26 Gew.-%
	Nickel:	Rest
25	Nickel kann ferner teilweise oder ganz durch Kobalt ersetzt sein.	

Im System Cu/Al/Ni wirkt sich die Substitution des Nickels durch Eisen im Bereich von 2 ÷ 3 % kaum auf die Höhe der Umwandlungstemperatur aus, während in darüber liegenden Be-

reichen M_S merklich erhöht wird. Durch die Substitution des Nickels durch Mangan wird M_S im ganzen Bereich deutlich erniedrigt (für sonst gleiche Gehalte an Aluminium von ca. 11 bis 14 %). In allen Systemen (sowohl im Originalsystem

5 Cu/Al/Ni wie in den substituierten Systemen) zeigt M_S eine ausgesprochen starke Abhängigkeit vom Aluminium, dergestalt, dass mit steigendem Aluminiumgehalt M_S sinkt. Es ergibt sich also ein sehr weiter Spielraum für den Punkt der martensitischen Umwandlung, welcher von -200°C bis

10 $+300^{\circ}\text{C}$ reichen kann. Dank der Möglichkeit, in diesen Legierungen sowohl den Einweg- wie den Zweiweg-Gedächtniseffekt zu induzieren, ergeben sich zusammen mit der grossen Variationsbreite der Temperatur M_S und den ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften weite Anwendungsgebiete, die

15 sich von der Temperaturkontrolle über thermomechanische Energiewandler bis zum Ueberstromschutz elektrischer Anlagen erstrecken.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gedächtnislegierung auf der Basis eines kupferreichen oder nickelreichen Mischkristalls, welcher als β -Phase vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass sie pulvermetallurgisch aus Vorlegierungen und Vormischungen hergestellt ist, dass sie ein feinkörniges Gefüge mit einem Kristallitdurchmesser von höchstens 100 μ besitzt und dass in der durch die β -Phase gebildeten Matrix mindestens ein Metalloxyd als feinverteiltes Dispersoid vorhanden ist.
- 5
- 10 2. Gedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersoid ein Aluminiumoxyd enthält.
3. Gedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersoid ein Yttriumoxyd und/oder
- 15 ein Titanoxyd enthält.
4. Gedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Metalloxyd-Dispersoid 0,5 bis 2 Gew.-% der Gesamtmasse der Legierung ausmacht.

5. Gedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Durchmesser der Dispersoid-Partikel 10 \AA bis 1μ beträgt.
- 5 6. Gedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ihre durch die β -Phase gebildete Matrix aus 10,5 bis 15 Gew.-% Aluminium, 0 bis 6 Gew.-% Nickel, Rest Kupfer besteht.
- 10 7. Gedächtnislegierung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel teilweise oder ganz durch mindestens eines der Elemente Mangan, Eisen, Kobalt ersetzt ist.
- 15 8. Gedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ihre durch die β -Phase gebildete Matrix aus 17 bis 26 Gew.-% Aluminium, Rest Nickel plus Kobalt besteht.
- 20 9. Gedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ihr Gefüge einen mittleren Kristallitdurchmesser von 30μ besitzt, welcher auch nach beliebig langer Glühzeit bei einer Temperatur bis zu 950°C erhalten bleibt.
- 25 10. Gedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie sowohl einen Einweg- wie einen Zweiweg-Gedächtniseffekt aufweist und dass ihr Punkt M_S der martensitischen Umwandlung im Temperaturbereich von -200 bis $+300^\circ\text{C}$ liegt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0035070

Nummer der Anmeldung

EP 80 20 0185.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - A - 1 433 100 (N.J. GRANT et al.) --		C 22 C 9/01 C 22 C 19/03 C 22 C 1/04
A	DE - A1 - 2 856 082 (LEUVEN RESEARCH & DEVELOPMENT V.Z.W.) --		
A	DD - A - 2 444 (F. EISENKOLB) --		
A	US - A - 3 143 789 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) --		
A,D	US - A - 3 783 037 (FULMER RESEARCH INSTITUTE) --		
A,D	US - A - 4 019 925 (OSAKA UNIVERSITY) --		C 22 C 1/04 C 22 C 9/01 C 22 C 19/03
A,D	5th EUROPEAN SYMPOSIUM ON POWDER METALLURGY, 1978, Stockholm, M. FOLLON et al. "Powder-Metallurgi- cally Processed Shape-Memory Alloys" Seiten 275 bis 281 --		
A	GIESSEREI, Band 66 Nr. 19, 17. September 1979, Düsseldorf S.P. DOROŠENKO et al. "Herstellung von Kupferlegierungen mit "Formgedächtnis" Seite 72, linke Spalte & LITEJNOE PROIZVODSTVO 1978, Nr. 6, Seiten 2 bis 4 -----		
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			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
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 28-11-1980	Prüfer SUTOR