



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 419 789 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90114034.3**

51 Int. Cl.⁵: **C22F 1/00**

22 Anmeldetag: **21.07.90**

30 Priorität: **12.08.89 DE 3926693**
27.02.90 DE 4006076

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.04.91 Patentblatt 91/14

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB LU NL SE

71 Anmelder: **Fried. Krupp Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Altendorfer Strasse 103
W-4300 Essen 1(DE)**

72 Erfinder: **Peterseim, Jürgen, Dr. rer. nat.
Klosekamp 1
W-4000 Düsseldorf 31(DE)**
Erfinder: **Schlump, Wolfgang, Dr. rer. nat.
Untere Fuhr 24
W-4300 Essen 1(DE)**

54 **Formgedächtnislegierung.**

57 Die Erfindung bezieht sich auf eine Formgedächtnislegierung für wiederholte Anwendungen, die keine Edelmetalle enthält.

Es werden NiTiZr- und NiTiZrCu-Formgedächtnislegierungen beschrieben, deren A_s-Temperatur oberhalb von 100 °C liegt.

Derartige Formgedächtnislegierungen weisen die folgende Zusammensetzung auf: 41,5 bis 54 At.-% Ni; 24 bis 42,5 At.-% Ti und 7,5 bis 22 At.-% Zr, ggf. bis zu 8,5 At.-% Cu.

EP 0 419 789 A1

FORMGEDÄCHTNISLEGIERUNG

Die Erfindung bezieht sich auf eine Formgedächtnislegierung für wiederholte Anwendungen, die keine Edelmetalle enthält.

Für kommerzielle Anwendungen, welche durch den Verzicht auf Edelmetalle als Legierungsbestandteile gekennzeichnet sind, stehen bisher im allgemeinen nur Formgedächtnislegierungen der Systeme NiTi, CuZnAl und CuAlNi zur Verfügung.

NiTi-Formgedächtnislegierungen haben bekanntlich hervorragende Eigenschaften. Sie zeichnen sich bei nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung durch einen besonders hohen Betrag der reversiblen Verformung im Einweg- und Zweiwegeeffekt, durch eine hohe Zugfestigkeit und Duktilität sowie durch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit aus. Außerdem besitzen diese Formgedächtnislegierungen eine hervorragende Stabilität der Effektgröße gegenüber thermischen Zyklen. Zusätzlich können sie verhältnismäßig weit über die Temperatur A_f (Temperatur des Abschlusses der Austenitbildung) erhitzt werden, ohne daß schädliche irreversible Gefügeänderungen eintreten, welche die Größe des Formgedächtniseffektes vermindern oder die Umwandlungstemperatur ungewollt verschieben.

Zur Nutzung des Zweiwegeeffektes sollte die A_s -Temperatur (Temperatur des Beginns der Austenitbildung) verhältnismäßig hoch liegen, beispielsweise bei Temperaturen oberhalb von 100°C . Die mit NiTi-Formgedächtnislegierungen maximal erreichbaren A_s -Temperaturen für wiederholte Anwendungen liegen jedoch unter 100°C .

Im nachfolgenden wird dabei als in Betracht kommende A_s -Temperatur diejenige A_s -Temperatur bezeichnet, die sich nach mehreren thermischen Zyklen einstellt.

In der Literatur wird die Zugabe von Zirkonium als drittes Element, das Titan substituieren soll, zur Erhöhung der Umwandlungstemperatur angegeben. Eckelmeyer (Scripta Met. 10 (1976), S. 667-672) beschreibt den Einfluß von bis zu 2 At.-% Zr, die anstelle von Ti zugesetzt werden. Die Umwandlungstemperatur beim Aufheizen soll demnach um etwa $42^\circ\text{C}/\text{At.-% Zr}$ ansteigen. Die höchsten gemessenen A_s -Temperaturen-Werte liegen bei etwa 105°C für den Einwegeffekt (bei 2 At.-% Zr), wobei nicht deutlich erkennbar ist, ob A_s , A_f oder ein Mittelwert gemessen wurde. Die in Rede stehende Veröffentlichung enthält im übrigen keinen Hinweis auf Legierungen mit höheren Zr-Gehalten als 2 At.-%.

Kleinherenbrink und Beyer (Conference: The martensitic transformation in science and technology, Bochum, FRG, 9.-10.3.1989) haben in Anlehnung an die zuvor beschriebenen Arbeiten Formgedächtnislegierungen mit bis zu 1,5 At.-% Zr untersucht. Es konnte keine erhöhte Umwandlungstemperatur gemessen werden, d.h. das Ergebnis der erstgenannten Veröffentlichung konnte nicht bestätigt werden.

Zur Zeit kommen für wiederholte Anwendungen im kommerziellen Bereich bei A_s -Temperaturen über 100°C nur Formgedächtnislegierungen des Systems CuAlNi in Frage (Duerig, Albrecht, Gessinger: A Shape memory alloy for high-temperature applications. Journal of metals 34 (1982), S. 14-20). Mit diesen sind A_s -Temperaturen bis zu 175°C realisierbar, allerdings unter Inkaufnahme gravierender Nachteile. So beträgt der maximale Zweiwegeeffekt nur 1,2 %, die Bruchdehnung ist mit 5 bis 7 % niedrig und die Überhitzbarkeit deutlich geringer als bei NiTi-Formgedächtnislegierungen. Ungünstig für wiederholte Anwendungen ist die geringe Effektstabilität: Eine deutliche Abnahme der Größe der reversiblen Verformung tritt schon nach wenigen hundert Temperatur-Zyklen auf.

Auf der Basis von NiTi konnte bisher keine kommerziell einsetzbare Formgedächtnislegierung mit einer A_s -Temperatur von mehr als 100°C gefunden werden, obwohl wegen der günstigen Eigenschaften derartiger Legierungen erhebliche, in diese Richtung zielende Anstrengungen unternommen worden sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Formgedächtnislegierung auf NiTi-Basis vorzuschlagen, die bei einer A_s -Temperatur von mehr als 100°C gute Werte für den Zweiwegeeffekt, die Bruchdehnung, die Überhitzbarkeit und die reversible Verformung aufweist.

Die Aufgabe wird durch eine Formgedächtnislegierung mit A_s -Temperaturen über 100°C gelöst, die aus 41,5 bis 54 At.-% Ni, 24 bis 42,5 At.-% Ti und 7,5 bis 22 At.-% Zr besteht.

Diese Formgedächtnislegierung kann dadurch vorteilhaft weitergebildet sein, daß sie noch bis zu 8,5 At.-% Cu (also zwischen 0 und 8,5 At.-% Cu) enthält.

Die in Rede stehenden Formgedächtnislegierungen werden in bekannter Weise aus geeigneten Startschmelzen oder Vorlegierungen durch Umschmelzen im Vakuuminduktionsofen unter Argonatmosphäre in Graphittiegeln gewonnen; die Startschmelzen oder Vorlegierungen sind dabei derart zusammengesetzt, daß eine Reaktion mit dem Graphittiegel weitgehend unterdrückt wird.

Entgegen den Erwartungen wurde festgestellt, daß Formgedächtnislegierungen des angesprochenen Zusammensetzungsbereichs Formgedächtniseigenschaften mit gegenüber binären NiTi-Formgedächtnislegierungen deutlich höheren Umwandlungstemperaturen aufweisen.

Die Formgedächtnislegierungen sind dabei duktil und lassen sich bei Raumtemperaturen verformen, sofern sie aufgrund ihrer Zusammensetzung ein einphasiges Gefüge besitzen. Die Grenze für die Konzentration der intermetallischen Phase NiTiZr bzw. NiTiZrCu bei den gewählten Herstellbedingungen folgt ungefähr dem Gesetz $\text{Ni (At.-%)} = 50,8 + 0,045 \text{ Zr (At.-%)}$ für den Fall der ternären Legierungen bzw. Ni

5 + Cu (At.-%) = $50,8 + 0,045 \text{ Zr (At.-%)}$ für den Fall der quaternären Legierungen.
Im Rahmen der Erfindung lassen sich Formgedächtnislegierungen mit vorteilhaften Eigenschaften auch in der Weise ausgestalten, daß sie innerhalb der mit den Ansprüchen 1 und 2 vorgegebenen Zusammensetzungsbereiche 24 bis 34 At.-% Ti und 16 bis 22 At.-% Zr (Anspruch 3) bzw. 24 bis 30 At.-% Ti und 20 bis 22 At.-% Zr (Anspruch 4) enthalten.

10 Bei einem Zr-Anteil in Höhe von 16 At.-% liegt die A_s -Temperatur oberhalb von 120°C , bei einem Zr-Anteil in Höhe von 20 At.-% oberhalb von 145°C .

Die Formgedächtnislegierung gemäß Anspruch 1 und 2 kann dadurch vorteilhaft weitergebildet sein, daß der (Ni + Cu)-Anteil 47 bis 50 At.-% (Anspruch 5) bzw. 48 bis 49,5 At.-% (Anspruch 6) bzw. 48,5 bis 49 At.-% (Anspruch 7) ausmacht.

15 Innerhalb der im übrigen geltenden Zusammensetzungsbereiche (Ansprüche 1 und 5 bis 7) kann der Zr-Anteil in der Weise abgeändert sein, daß er zwischen 10 und 19 At.-% (Anspruch 8) bzw. zwischen 14 und 18 At.-% (Anspruch 9) beträgt.

Eine Formgedächtnislegierung mit besonders günstigen Eigenschaften läßt sich dabei dadurch herstellen, daß die Zusammensetzungsbereiche in der mit den Ansprüchen 1, 7 und 9 umschriebenen Weise bemessen werden. Eine derartige Formgedächtnislegierung weist also die folgende Zusammensetzung auf: 48,5 bis 49 At.-% Ni; 24 bis 42,5 At.-% Ti und 14 bis 18 At.-% Zr.

Die für das Element Zr beschriebene Eigenschaft, mit Ni und Ti eine Formgedächtnislegierung mit erhöhter Umwandlungstemperatur oberhalb von 100°C zu bilden, trifft auch für dem Zr ähnliche Elemente wie insbesondere Hf zu. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre kann also ggf. Zr durch Hf und diesem

25 ähnliche Elemente ersetzt werden.
In den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 sind beispielhaft erfindungsgemäße Formgedächtnislegierungen mit ihren A_s -Temperaturen aufgelistet.

In Tabelle 2 ist außerdem ein Beispiel einer binären NiTi-Formgedächtnislegierung angegeben, deren A_s -Temperatur erwartungsgemäß unterhalb von 100°C liegt.

30 Die Ausführungsbeispiele in Tabelle 1 und 2 lassen erkennen, daß die A_s -Temperaturen mit zunehmendem Zr-Anteil ansteigen: Bei mehr als 16 At.-% Zr liegt die A_s -Temperatur oberhalb von 120°C , bei mehr als 20 At.-% Zr höher als 150°C .

Neben den Umwandlungstemperaturen A_s und A_f stellt die Größe des Formgedächtniseffektes, d.h. der Umfang der reversiblen Verformung, ein weiteres wichtiges Merkmal dar.

35 Da der Formgedächtniseffekt mit zunehmendem Zr-Anteil absinkt, weisen die in den Tabellen angegebenen Formgedächtnislegierungen - mit Rücksicht auf die geschilderte gegenläufige Tendenz der Eigenschaften - nur zum Teil Zr-Anteile in der Größenordnung um 20 At.-% auf.

40 Vorlegierungen der beanspruchten Zusammensetzung werden im Knopföfen erstellt und im Vakuuminduktionsofen unter Argonatmosphäre in Graphittiegeln zu zylinderförmigen Proben umgeschmolzen. Die in den Tabellen angegebenen Umwandlungstemperaturen A_s und A_f sind kalorimetrisch an den Proben im Gußzustand nach mehreren thermischen Zyklen ermittelt worden.

Unter Umständen lassen sich höhere Umwandlungstemperaturen A_s und A_f als in den beiden Tabellen angegeben verwirklichen, falls - bei im übrigen unveränderter Zusammensetzung der Formgedächtnislegierung - das Element Zr durch Hf ersetzt wird. Diese Wirkung tritt in jedem Fall bei Formgedächtnislegierungen auf, welche einen Hf-Prozentsatz in der Größenordnung von 14 bis 17 At.-% aufweisen.

50

55

Tabelle 1

Zusammensetzung von NiTiZrCu-Legierungen (in At.-%) (Rest: interstitielle und herstellerspezifisch bedingte Verunreinigungen) und ihre Umwandlungstemperaturen (in °C)						
Nr.:	Ni	Ti	Zr	Cu	A _s	A _f
1	47,2	39,8	10,8	1,9	102	142
2	45,2	34,8	16,3	3,5	125	152
3	43,1	31,2	20,1	5,4	158	210
4	42,5	39,9	11,1	6,3	100	134
5	41,5	34,1	16,1	8,1	122	146

Tabelle 2

Zusammensetzung von NiTiZr-Legierungen (in At.-%) (Rest: interstitielle und herstellerspezifisch bedingte Verunreinigungen) und ihre Umwandlungstemperaturen (in °C)					
Nr	Ni	Ti	Zr	A _s	A _f
1	49,1	50,8	0	85	116
2	47,9	37,9	14,0	122	165
3	48,9	40,1	10,8	108	152
4	48,8	34,9	16,1	132	180
5	48,6	31,0	20,2	170	230

Ansprüche

1. Formgedächtnislegierung mit A_s-Temperaturen über 100 °C, bestehend aus 41,5 bis 54 At.-% Ni, 24 bis 42,5 At.-% Ti und 7,5 bis 22 At.-% Zr.
2. Formgedächtnislegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese noch bis zu 8,5 At.-% Cu enthält.
3. Formgedächtnislegierung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 24 bis 34 At.-% Ti und 16 bis 22 At.-% Zr enthält.
4. Formgedächtnislegierung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 24 bis 30 At.-% Ti und 20 bis 22 At.-% Zr enthält.
5. Formgedächtnislegierung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 47 bis 50 At.-% Ni + Cu enthält.
6. Formgedächtnislegierung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 48 bis 49,5 At.-% Ni + Cu enthält.
7. Formgedächtnislegierung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 48,5 bis 49 At.-% Ni + Cu enthält.
8. Formgedächtnislegierung nach zumindest einem der Ansprüche 1 und 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 19 At.-% Zr enthält.
9. Formgedächtnislegierung nach zumindest einem der Ansprüche 1 und 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 14 bis 18 At.-% Zr enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 4034

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 105 555 (N.V. PHILIPS) * Seite 6, Tafel I; Seite 9, Tafel III * - - -	1,8,9	C 22 F 1/00
Y		2,5-7	
A		3,4	
Y	FR-A-2 389 990 (BBC S.A. BROWN, BOVERI & CIE) * Seite 12, Tafel I, Legierung 15 * - - -	2,5-7	
A	EP-A-0 047 639 (RAYCHEM CORP.) * Seiten 6,7; Ansprüche 1,2; Figur 2 * - - -	2-7	
A	EP-A-0 187 452 (RAYCHEM CORP.) * Seite 30, Tafel 2; Seite 52, Tafel 3; Seite 36, Tafel 4 * - - -	1	
A	DE-A-3 007 307 (BBC AG BROWN BOVERI) * Seiten 9-11 * - - -	1-7	
A	DE-A-2 133 103 (RAYCHEM CORP.) * Seite 7, Tabel 1; Figur 2 * - - -	1	
A	EP-A-0 086 013 (BBC AG BROWN BOVERI) * Seite 6, Zeilen 18-25 * - - -	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 283 233 (D. GOLDSTEIN) * Spalte 1, Zeilen 60-68; Anspruch 4 * - - -	1-9	C 22 F
A	SHAPE MEMORY EFFECTS IN ALLOYS, 1975, Seiten 263-265, J. Perkins, Plenum Press, New York, US; "Effects of alloying (Shape memory effect in TiNi)" * Seite 265, Tabelle 11 * - - - - -	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		23 November 90	BOMBEKE M.J.P.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			