



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 882 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 22 C 9/00  
C 22 C 14/00  
C 22 C 19/00  
B 32 B 15/00

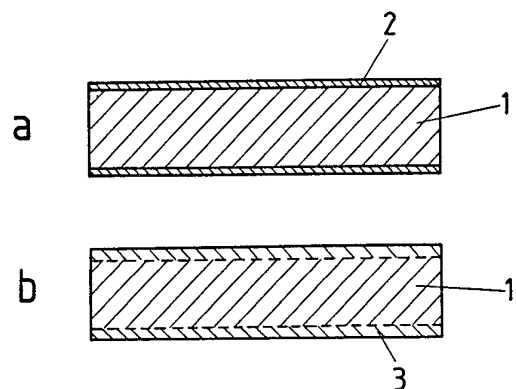
**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 706/82</p> <p>㉑ Anmeldungsdatum: 05.02.1982</p> <p>㉒ Patent erteilt: 29.05.1987</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.05.1987</p>	<p>⑦③ Inhaber: BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri &amp; Cie., Baden</p> <p>⑦② Erfinder: Albrecht, Joachim, Dr., Mülligen Duerig, Thomas, Dr., Nussbaumen b. Baden</p>
--	---

⑤④ **Werkstoff mit Zweiweg-Gedächtniseffekt und Verfahren zu dessen Herstellung.**

⑤⑦ Als Halbzeug in Stangen-, Rohr-, Profil- oder Blechform vorliegender Werkstoff, welcher mindestens aus einer einen Einweg-Gedächtniseffekt aufweisenden Komponente sowie einer weiteren inaktiven, den Einwegeffekt der ersteren hemmenden Komponente oder aus mehreren, unterschiedliche Gedächtniseigenschaften aufweisenden Komponenten aufgebaut ist und gesamthaft einen bedeutenden Zweiweg-Gedächtniseffekt zeigt. Als Einweg-Gedächtniseffekt-Komponente Cu/Al/Ni-, Cu/Zn/Al-, Ti/V- oder Ni/Ti-Legierung. Herstellung von Zwei- und Mehrschichtstoffen durch Löten, Schweißen, Walzplattieren, Strangpressen, pulvermetallurgische Methoden, heissisostatisches Pressen oder Kleben sowie Aufbringen von metallischen Überzügen (2) auf einem Kernwerkstoff (1) und anschliessendes Diffusionsglühen zur Erzeugung einer inaktiven Randzone (3).



## PATENTANSPRÜCHE

1. Werkstoff, welcher mindestens aus einer einen Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden sowie mindestens aus einer weiteren inaktiven Komponente aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet, dass er aus mehreren Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften besteht, die entweder bereits im Normalzustand, spätestens aber im Zustand bei Betriebstemperatur derart gegeneinander verspannt sind, dass die aus der den Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden Komponente aufgebaute Schicht mindestens teilweise an der freien Entfaltung dieses Einwegeffekts gehemmt wird und dass der Werkstoff als Ganzes mindestens in einer bevorzugten Richtung eines Zweiweg-Gedächtniseffekts aufweist.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er in Stangen-, Draht-, Rohr-, Profil-, Blech- oder Bandform vorliegt und mindestens im kalten Zustand zu einzelnen Bauteilen weiterverarbeitet werden kann.

3. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass seine den Einweg-Gedächtniseffekt zeigende Komponente eine Cu/Al/Ni-, Cu/Al-, Cu/Zn/Al-, Ti/V-, Ti/Nb-, Ni/Ti- oder Ni/Ti/Cu-Legierung ist.

4. Werkstoff, welcher aus mehreren, je einen Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden Schichten aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten im wesentlichen dem gleichen Legierungstyp angehören, sich jedoch chemisch voneinander unterscheiden und qualitativ unterschiedliche Gedächtniseigenschaften aufweisen, dergestalt, dass mindestens eine Schicht die andere oder die anderen Schichten an der Entfaltung des Einweg-Gedächtniseffektes hemmt und dass der Werkstoff als Ganzes mindestens in einer bevorzugten Richtung einen Zweiweg-Gedächtniseffekt aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs nach Anspruch 1 oder Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine einen Einweg-Gedächtniseffekt zeigende Komponente mindestens einer weiteren Komponente mit hoher elastischer Dehnbarkeit derart zugeordnet wird, dass eine feste mechanische Verbindung der Komponenten vorliegt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die den Einweg-Gedächtniseffekt zeigende Komponente mit einer oder mehreren Schichten der weiteren Komponente durch Löten, Schweißen, Walzplattieren, Strangpressen oder ein anderes metallurgisches Verbindungsverfahren oder durch Kleben zu einem festen hochelastischen Verbundwerkstoff zusammengefügt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass durch Verbindung einer den Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden Komponente mit einer weiteren Schicht ein Zweischicht-Werkstoff in Form eines Bimetalls hergestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass durch Verbindung einer den Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden Komponente mit zwei weiteren Schichten ein Dreischicht-Werkstoff in Form eines Trimetalls hergestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass durch Verkleben einer den Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden Komponente mit einer oder zwei weiteren Schichten einer hochelastischen und hochfesten Kunststoffkomponente, welche ihrerseits wieder aus verschiedenen Komponenten aufgebaut sein kann, ein Zwei- oder Dreischicht-Werkstoff hergestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die den Einweg-Gedächtniseffekt zeigende Komponente als Kernwerkstoff (1) benutzt wird, dessen Oberfläche metallurgisch derart verändert wird, dass eine die weitere Komponente darstellende Randzone (3) mit vom Kernwerkstoff (1) abweichenden physikalischen Eigenschaften erzeugt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Randzone (3) durch Aufbringen eines metallischen Überzugs (2) mit nachfolgendem Diffusionsglühen erzeugt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die den Einweg-Gedächtniseffekt zeigende, als Kernwerkstoff (1) benutzte Komponente eine Cu/Al/Ni- oder Cu/Al-Legierung ist und dass die Randzone (3) durch Aufbringen eines galvanischen Überzugs (2) von Nickel mit nachfolgendem Diffusionsglühen bei einer Temperatur von 900 °C während 30 min erzeugt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff pulvermetallurgisch aus den einzelnen Komponenten hergestellt und zu einem Bimetall- oder Trimetall-Halbzeug weiterverarbeitet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff durch Kaltverdichten der Pulvermischung, Sintern und Strangpressen oder durch heissisostatisches Pressen der Pulvermischung mit gegebenenfalls nachgeschaltetem Rundhämmern hergestellt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff während oder nach der Herstellung zusätzlich mit einer 5 bis 10 µm dicken Korrosionsschutzschicht versehen wird.

Die Erfindung geht aus von einem Werkstoff nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und des Anspruchs 4 sowie einem Verfahren nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 5.

Bei den Gedächtnislegierungen kann man im allgemeinen einen sog. Zweiwegeeffekt von einem Einwegeffekt unterscheiden. Während letzterer in der Regel ausgeprägter und bekannter ist (Ni/Ti-Legierungen,  $\beta$ -Messinge) und auch zu zahlreichen Anwendungen geführt hat, ist der Zweiwegeeffekt problematischer und schwieriger zu beherrschen. Doch besteht in der Technik ein allgemeines Bedürfnis nach Bauelementen aus Werkstoffen, welche einen quantitativ genügend grossen Zweiwegeeffekt zeigen, um ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet zu erschliessen. Meist liegt nun jedoch der Punkt der martensitischen Umwandlung der klassischen Zweiwegeeffekt-Legierungen in einem ungünstigen Temperaturbereich. Es gibt jedoch eine Anzahl von Gedächtnislegierungen, vorab die dem  $\beta$ -Messingtyp angehörenden klassischen Cu/Al/Ni- und Cu/Al-Legierungen, deren Umwandlungspunkt günstig liegt, die zwar wohl einen deutlichen Einweg-, aber kaum einen namhaften Zweiwegeeffekt zeigen.

Als Stand der Technik können u. a. folgende Dokumente angeführt werden:

R. Haynes, Some Observations on Isothermal Transformations of Eutectoid Aluminium Bronzes Below Their  $M_s$  Temperatures, Journal of the Institute of Metals 1954–1955, Vol. 83, Seiten 357–358; W.A. Rächinger, 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 Rang below the  $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma_2$  Eutectoid, Journal of the Institute of Metals 1963–1964, 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; US-PS-3 783 037.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach Bauelementen aus Gedächtnislegierungen des  $\beta$ -Messingtyps, welche bei für gewisse Anwendungen günstig liegender Umwandlungstemperatur einen namhaften Zweiwegeeffekt aufweisen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen neuen Werkstoff auf der Basis von Cu/Al/Ni- und Cu/Al-Legierungen sowie ein entsprechendes Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben.

geben, welcher einen beträchtlichen reversiblen Zweiweg-Gedächtniseffekt aufweist und sich sowohl zur Fabrikation von Halbzeug in Stangen-, Profil- und Blechform wie von für die Praxis brauchbaren Bauelementen eignet.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 oder des Anspruchs 4 sowie des Anspruchs 5 angegebenen Merkmale gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben. Dabei zeigen:

Fig. 1 eine Ausbildung des Werkstoffs in Form von Halbzeug (Stab);

Fig. 2 den Verfahrensablauf beim Strangpressen als Methode der Herstellung des Werkstoffs in Form von Trimetall.

In Fig. 1 ist der Längsschnitt durch eine Ausbildung des Werkstoffs als Halbzeug in Stabform dargestellt. Fig. 1a bezieht sich auf den Zustand nach dem ersten Verfahrensschritt, Fig. 1b auf das Fertigerzeugnis. 1 ist die den Einweg-Gedächtniseffekt zeigende Komponente (Kernwerkstoff), 2 stellt einen metallischen Überzug dar. Durch Diffusionsglühung wird als Endergebnis die weitere Komponente 3 als Randzone (inaktive Zone) des Werkstoffs in Stabform gebildet.

Fig. 2 zeigt den Verfahrensablauf und das Mittel bei der Herstellung des Werkstoffs in Stab- oder Bandform als Trimetall. 4 ist der Presszylinder einer Strangpresse, 5 der entsprechende Pressplunger (Stempel), 6 die Matrize. Letztere weist vorteilhafterweise einen verhältnismässig schlanken Anzugswinkel (entsprechend Konuswinkel im Fall von Rundquerschnitten) im sich verjüngenden Teil auf. 7 sind die äusseren Schichten aus einer den Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden Komponente des Presskörpers. 8 stellt die innere Schicht der weiteren (keinen Gedächtniseffekt aufweisenden) Komponente des Presskörpers dar. 9 sind die äusseren Schichten der den Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden Komponente des fertigen Werkstoffs im Querschnitt (Flachstab). 10 ist die innere Schicht, bestehend aus der weiteren (inaktiven) Komponente des fertigen Werkstoffs im Querschnitt.

#### Ausführungsbeispiel I

Siehe Fig. 1.

Als Ausgangsmaterial für die den Einweg-Gedächtniseffekt zeigende Komponente wurde eine dem  $\beta$ -Messingtyp angehörende, pulvermetallurgisch hergestellte Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung gewählt:

Al: 14,2 Gew.-%

Ni: 3,2 Gew.-%

Cu: Rest

Die Gedächtnislegierung wurde durch Warmwalzen in ein Band von 2,5 mm Dicke übergeführt. Daraufhin wurde aus diesem Band ein Probestab von quadratischem Querschnitt 2,5×2,5 mm und 35 mm Länge herausgeschnitten. Diese, den Einwegeffekt zeigende Komponente entsprechend 1 (Kernwerkstoff) wurde auf zwei gegenüberliegenden Seiten (vorzugsweise Walzseiten) mit einem metallischen Überzug 2 – im vorliegenden Fall Nickel – versehen. Die Vernickelung erfolgte nach dem stromlosen chemischen Verfahren durch Eintauchen in ein auf 80 °C erwärmtes Bad während 6 h. Das Bad führte den Handelsnamen «Electroless Nickel» (Hersteller: Oxy Métal Industries Suisse SA, Avenches). Der beschichtete Stab wurde anschliessend bei einer Temperatur von 900 °C während 30 min einer Glühbehandlung unterworfen und in Wasser abgeschreckt. Dabei diffundierte das Nickel in den Cu/Al/Ni-Kernwerkstoff hinein und bildete die die weitere Komponente 3 darstellende Randzone (inaktive Zone). Durch diese Massnahme wurde die metallurgische Zusammensetzung der letzteren gegenüber dem Kern und somit auch die physikalischen Eigenschaften verändert. Die Randzone verlor die Eigenschaften der klassischen Gedächtnislegierung oder, falls noch vorhanden, wurden diese zumindest im interessierenden Temperaturbereich nicht ausge-

nutzt. Was jedoch blieb, war das hochelastische Verhalten der Randzone. Mit diesem Werkstoff konnten namhafte reversible Zweiweg-Gedächtniseffekte erzielt werden.

#### Ausführungsbeispiel II

Siehe Fig. 2.

Als Ausgangsmaterial für die den Einwegeffekt zeigende Komponente wurde die gleiche Legierung wie in Beispiel 1 verwendet. Aus diesem Material wurden prismatische Körper herausgeschnitten und derart mit einem Flachstab aus korrosionsbeständigem Stahl (18 Cr/8 Ni) zusammengestellt, dass ein Schichtkörper (Sandwich) gemäss 7 und 8 der Fig. 2 gebildet wurde. Dieser Presskörper rechteckigen Querschnitts wurde in eine Strangpresse eingeführt und bei einer Temperatur von 800 °C zu einem Verbundwerkstoff in Form eines Flachstabes verpresst. Diese Art Trimetall kann in praktisch beliebigen Querschnitten und kommerziell gängigen Längen hergestellt werden. Es wurde an ihm ein namhafter Zweiweg-Gedächtniseffekt gemessen.

#### Ausführungsbeispiel III

Die Ausgangsmaterialien für die beiden Komponenten hatten die gleiche Legierungszusammensetzung wie im Beispiel II (Cu/Al/Ni und Cr/Ni-Stahl). In eine als Umhüllung dienende Kapsel aus weichem, niedriggekohltem Stahl (St 35) von 200 mm Höhe, 80 mm Aussendurchmesser und 2 mm Wandstärke wurde in die Mitte coaxial ein Rundstab aus Cr/Ni-Stahl von 5 mm Durchmesser gestellt. Dann wurde der freie Raum der Kapsel mit Cu/Al/Ni-Pulver ausgefüllt und die Kapsel evakuiert, verschweisst und bei 950 °C während 3 h unter einem Druck von 140 MPa heiss-isostatisch gepresst. Nach dem heiss-isostatischen Pressen wurde die Umhüllung aus weichem Stahl durch mechanische Bearbeitung entfernt und der gepresste Körper aus Verbundwerkstoff durch Rundhämmern bei einer Temperatur von 850 °C in mehreren Schritten auf das gewünschte Fertigmass (Stabform) gebracht.

#### Ausführungsbeispiel IV

Als Ausgangsmaterialien für einen Verbundwerkstoff wurde für die erste Komponente (Einweg-Gedächtniseffekt) die folgende Legierung gewählt:

Al: 13,2 Gew.-%

Ni: 3,2 Gew.-%

Cu: Rest

Als zweite Komponente (inaktives, superelastisches Material) diente eine Legierung der nachfolgenden Zusammensetzung:

Ti: 44,25 Gew.-%

Ni: 47,75 Gew.-%

Cu: 5 Gew.-%

Fe: 5 Gew.-%

Aus der ersten Komponente wurde zunächst nach pulvermetallurgischen Methoden durch Vorverdichten und Sintern der Pulvermischung ein gesinterter Rundstab von 20 mm Durchmesser hergestellt. Aus der Ti/Ni/Cu/Fe-Legierung wurde ein Rohr von 20 mm Innendurchmesser und 2 mm Wandstärke gefertigt, in welches der Rundstab gerade hineinpasste. Letzterer wurde derart in das Rohr eingeschoben, dass er gerade festsass. Dann wurde das auf diese Weise vorbereitete Verbundmaterial auf eine Temperatur von 850 °C erhitzt und bei dieser Temperatur in mehreren Stichen durch Rundhämmern auf einen Durchmesser von 10 mm reduziert. Die Querschnittsabnahme pro Stich betrug ca. 20%. Durch das Rundhämmern wurde ein fester, kompakter Verbundwerkstoff erzeugt, der einen bedeutenden Zweiweg-Gedächtniseffekt aufwies. Dabei ist zu betonen, dass bei der zweiten, inaktiven, die Randzone bildenden Komponente lediglich ihre hochelastischen Eigenschaften, nicht aber deren von Natur aus ebenfalls vorliegenden Gedächtniseffekte (sie liegen

nicht im interessierenden Temperaturgebiet) ausgenutzt wurden.

Die Erfindung ist nicht auf die vorstehenden Ausführungsbeispiele beschränkt. Grundsätzlich ist der Werkstoff aus mehreren Schichten (mindestens zwei) aufgebaut, wobei mindestens eine, einen Einweg-Gedächtniseffekt zeigende Komponente und mindestens eine weitere Komponente vorhanden sein muss, die den Einwegeffekt der ersteren durch innere Verspannung hemmt. Diese Bedingung kann schon im Normalzustand, muss aber spätestens im Betriebszustand, d. h. unter Berücksichtigung von Temperatur und von aussen wirkender Belastung erfüllt sein. Der Werkstoff kann als Halbzeug in Stangen-, Draht-, Rohr-, Profil-, Blech- oder Bandform vorliegen, so dass er mindestens im kalten Zustand zu einzelnen Bauteilen weiterverarbeitet werden kann. Als Ausgangsmaterial für die erste, den Einweg-Gedächtniseffekt zeigenden Komponente kommen alle, diese Eigenschaft aufweisenden Materialien, besonders Cu/Al/Ni-, Cu/Al-, Cu/Zn/Al-, Ti/V-, Ti/Nb-, Ni/Ti- und Ni/Ti/Cu-Legierungen in Frage. Eine weitere Möglichkeit des Werkstoffaufbaus besteht darin, dass die Schichten, bezogen auf die erste (aktive) und die zweite (inaktive) Komponente im wesentlichen dem gleichen Legierungstyp (z. B. Cu/Al/Ni) angehören, wobei die Übergänge fließend sein können. Ihre Zusammensetzungen müssen sich jedoch chemisch unterscheiden und ihre physikalischen Eigenschaften, insbesondere bezüglich Gedächtniseffekt müssen ebenfalls qualitativ unterschiedlich sein. Dies kann z. B. durch Erhöhung des Nickelgehalts in der Randzone geschehen, wobei das Plateau der superelastischen Dehnung nach anderen Spannungswerten verschoben wird. Dadurch wird die Kernzone an der freien Entfaltung des Einwegeffekts gehemmt und es stellt sich ein Zweieffekt ein.

Als Herstellungsverfahren zur Verbindung der Komponenten mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften können grundsätzlich Löten, Schweißen, Walzplattieren, Strangpressen oder andere metallurgische Verfahren sowie Kleben herangezogen werden. Es können auf diese Weise u. a. Zweischicht- (Bimetall) oder auch Dreischicht- (Trimetall) Werkstoffe hergestellt werden. Der Werkstoff kann pulvermetallurgisch aus den einzelnen Komponenten hergestellt und zu Bimetall- oder Trimetall-Halbzeug weiterverarbeitet werden. Dies kann durch Kaltverdichten, Sintern und Strangpressen oder durch heissisostatisches Pressen mit ev. nachgeschaltetem Rundhämmern erfolgen. Dabei kann gleichzeitig oder anschliessend noch zusätzlich eine Korrosionsschutzschicht von z. B. 5 bis 100  $\mu$  Dicke aufgebracht oder in der Randzone erzeugt werden. Dies letztere gilt selbstverständlich auch für alle anderen Herstellungsverfahren. Der Verbundwerkstoff braucht nicht notwendigerweise nur aus metallischen Komponenten zu bestehen. Die inaktive zweite Komponente kann ein hochfester, hochelastischer, wärmebeständiger Kunststoff sein, der seinerseits wieder aus verschiedenen Komponenten (inklusive Bewehrungsmaterialien) aufgebaut sein kann. Bedingung ist, dass der Kunststoff die elastischen Bewegungen ohne Schaden mitmacht und die im Betrieb auftretenden Temperaturen verträgt.

<sup>25</sup> Durch den neuen Werkstoff und das entsprechende Herstellungsverfahren wird dem Fachmann ein Mittel in die Hand gegeben, den Anwendungsbereich des Zweiweg-Gedächtniseffekts insbesondere im Temperaturbereich zwischen etwa 100 und 200 °C beträchtlich zu erweitern. Dies betrifft vor allem den <sup>30</sup> Schalter-, Relais- und Temperaturlöserbau.

FIG. 1

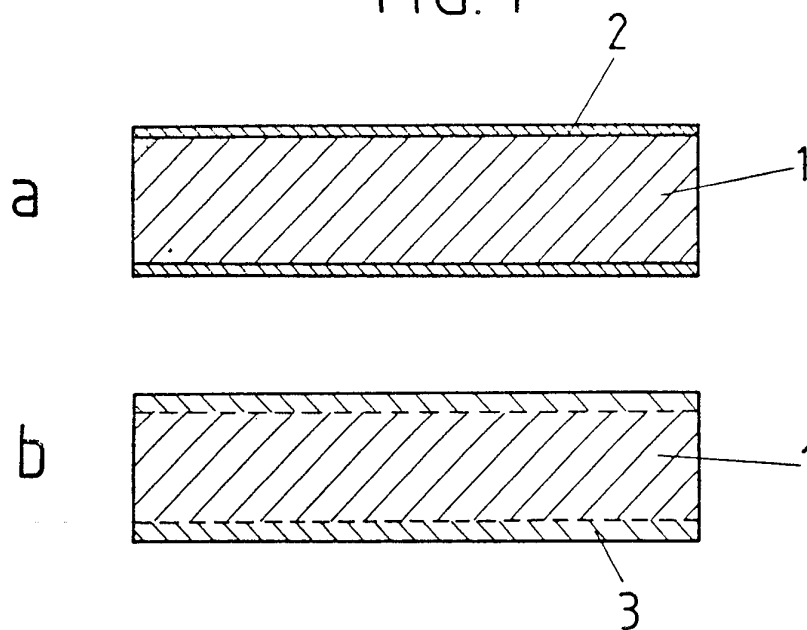


FIG. 2

