

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 519 311 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92109780.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 38/10, C22F 1/00**

(22) Anmeldetag: **10.06.92**

(30) Priorität: **19.06.91 DE 4120346**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.12.92 Patentblatt 92/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI LU NL

(71) Anmelder: **KRUPP INDUSTRIE-TECHNIK GMBH**
Franz-Schubert-Strasse 1-3
W-4100 Duisburg 14(DE)

(72) Erfinder: **Hornbogen, Erhard, Prof. Dr.-Ing.**
Sauerbruchstrasse 24
W-4630 Bochum 1(DE)
Erfinder: **Jost, Norbert, Dr.-Ing.**
Ölbachtel 25
W-4630 Bochum 7(DE)

(54) **Eisen-Nickel-Kobalt-Titan-Formgedächtnislegierung und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

(57) Mit der Erfindung wird eine Formgedächtnislegierung vorgeschlagen, welche 25 bis 30 Gew.-% Ni, 16 bis 21 Gew.-% Co, 2 bis 4 Gew.-% Ti, Rest Fe enthält.

Die Formgedächtnislegierung läßt sich in folgender Weise herstellen:

Die gegossene Legierung wird bei Temperaturen zwischen 1050 bis 1250 °C verformt, danach abgeschreckt, anschließend über einen Zeitraum zwischen 10 bis 30 Stunden bei Temperaturen zwischen 1150 bis 1250 °C unter Inertgasatmosphäre einer Lösungsbehandlung unterworfen und schließlich erneut abgeschreckt.

Zur Erzeugung des Formgedächtniseffektes wird die Formgedächtnislegierung über einen Zeitraum zwischen 10 Minuten und 150 Stunden Temperaturen zwischen 500 und 650 °C ausgesetzt, danach ein drittes Mal abgeschreckt und anschließend einer ein- bis 50-maligen Trainingsverformung unterzogen.

EP 0 519 311 A1

Die Erfindung betrifft eine Eisen-Nickel-Kobalt-Titan-Formgedächtnislegierung und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Aus der EP-B1-0167221 sind eine Formgedächtnislegierung und ein Herstellungsverfahren für eine derartige Legierung bekannt, die als Legierungsbestandteile 32 bis 34 Gew.-% Nickel, 3 bis 6 Gew.-% Titan, 10 bis 15 Gew.-% Kobalt, Rest Eisen enthält.

Das nach der Lehre der Vorveröffentlichung hergestellte Erzeugnis soll gute Formgedächtniseigenschaften und eine gute Bearbeitbarkeit aufweisen sowie verhältnismäßig preisgünstig sein.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine andersartige Formgedächtnislegierung und ein Herstellungsverfahren anzugeben, die günstige Formgedächtniseigenschaften besitzt bzw. das zu einem derartigen Ergebnis führt.

Die Erfindung soll es weiterhin ermöglichen, höhere Umwandlungstemperaturen erreichbar zu machen; angestrebt werden soll dabei eine M_s - und A_s -Temperatur, die höher als -130°C bzw. als -100°C liegt.

Daneben soll die Herstellung einer Formgedächtnislegierung ermöglicht werden, in welcher sich der Zweiweg-Formgedächtniseffekt bereits mit wenigen Trainingszyklen einstellen läßt.

Die Aufgabe wird durch eine Eisen-Nickel-Kobalt-Titan-Formgedächtnislegierung mit der Zusammensetzung Ni = 25 bis 30 Gew.-%, Co = 16 bis 21 Gew.-%, Ti = 2 bis 4 Gew.-%, Rest Eisen gelöst.

Diese Angaben sind so zu verstehen, daß die Formgedächtnislegierung ggf. einen geringen Anteil an Verunreinigungen enthalten kann, die insgesamt jedoch nicht mehr als 0,05 Gew.-% ausmachen sollten. Der Anteil an Eisen würde sich dementsprechend um den Gesamtanteil an Verunreinigungen vermindern.

Die neuartige Formgedächtnislegierung unterscheidet sich dadurch von dem eingangs erwähnten Stand der Technik, daß ihr Gehalt an Kobalt höher und ihr Nickel-Gehalt niedriger liegt sowie ihr Titan-Gehalt auf höchstens 4 Gew.-% beschränkt ist.

Im Rahmen der Erfindung kann die Formgedächtnislegierung auch in der Weise ausgebildet sein, daß der Nickel-Gehalt 27 bis 29 Gew.-% (Anspruch 2) und/oder der Kobalt-Gehalt allenfalls 20 Gew.-% (Anspruch 3) und/oder der Titan-Gehalt $3,5 \pm 0,5$ Gew.-% (Anspruch 4) beträgt.

Vorteilhafte Eigenschaften lassen sich ggf. erzielen, falls der Titan-Gehalt in der Nähe von 4 Gew.-% als Obergrenze liegt.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der Formgedächtnislegierung ergibt sich aus dem Atomverhältnis an Nickel und Eisen, das aus den in At.-% angegebenen Anteilen dieser beiden Legierungsbestandteile ermittelt wird: Unter den zuvor angespro-

chenen Voraussetzungen (Ansprüche 1 bis 4) sollte das Atomverhältnis Ni/Fe allenfalls 0,60 betragen (Anspruch 5).

Die Eisen-Nickel-Kobalt-Titan-Formgedächtnislegierung läßt sich folgendermaßen herstellen (Anspruch 6):

Die gegossene Legierung wird bei Temperaturen zwischen 1050 bis 1250°C verformt, danach abgeschreckt, anschließend über einen Zeitraum zwischen 10 bis 30 Stunden bei Temperaturen zwischen 1150 bis 1250°C unter Inertgasatmosphäre einer Lösungsbehandlung unterworfen und schließlich erneut abgeschreckt.

Das Herstellungsverfahren kann dabei auch in der Weise ausgestaltet sein, daß die gegossene Legierung bei einer Mindesttemperatur von 1100°C verformt wird (Anspruch 7) und/oder die Lösungsbehandlung über einen Zeitraum zwischen 15 und 20 Stunden stattfindet (Anspruch 8).

Die Verformung kann insbesondere durch Walzen und die Abschreckung unter Verwendung von Wasser als Kühlmittel herbeigeführt werden; als Inertgas kommt beispielsweise Argon zur Anwendung. Zur Erzeugung von Formgedächtniseffekten (durch Bildung geordneter und kohärenter Ausscheidungsteilchen) wird die zweimal abgeschreckte Legierung über einen Zeitraum zwischen 10 Minuten und 150 Stunden Temperaturen zwischen 500 und 650°C ausgesetzt, danach ein drittes Mal abgeschreckt und anschließend einer ein- bis 50-maligen Trainingsverformung unterzogen (Anspruch 9).

Die vor Durchführen des dritten Abschreckvorgangs vorgesehene Wärmebehandlung kann jedoch auch bei Temperaturen zwischen 550 bis 600°C vor sich gehen (Anspruch 10).

Als Kühlmittel für den Abschreckvorgang kann dabei wiederum Wasser eingesetzt werden.

Normalerweise ist zur Einstellung der gewünschten Formgedächtniseigenschaft bereits eine allenfalls 25-malige Trainingsverformung ausreichend. Die benötigte Anzahl an Trainingszyklen läßt sich dabei mit der Verminderung des Nickel-Gehalts ggf. weiter absenken.

Die Formgedächtnislegierung läßt sich vorteilhaft zur Herstellung von Federelementen, insbesondere Druck- oder Zugfedern, einsetzen.

Dazu wird - nach Beendigung beispielsweise des Herstellvorgangs gemäß Anspruch 6 - durch einen Ziehvorgang ein Federdraht hergestellt, aus dem nach zumindest einer Zwischenglühung im Temperaturbereich von 1250°C eine Feder gewickelt und diese anschließend in gespanntem Zustand auf einem Wickeldorn fixiert wird. Die Feder wird anschließend - wie beispielsweise mit dem Anspruch 9 beschrieben - einer Wärmebehandlung mit nachfolgender Abschreckung und Trainingsverformung bei Temperaturen zwischen -196°C und $+300^\circ\text{C}$

unterworfen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand konkreter Ausführungsbeispiele erläutert.

Diese beziehen sich darauf, daß zwei unterschiedlich zusammengesetzte Formgedächtnislegierungen mit den Kurzbezeichnungen "27/20" und "28/20" bei der Bildung einer Zugfeder mit einem Federdurchmesser von 10 mm und einem Drahtdurchmesser von 1 mm eingesetzt worden sind.

Die beiden Formgedächtnislegierungen weisen dabei - jeweils in Gew.-% angegeben - die folgende Zusammensetzung auf:

"27/20": Ni = 27; Co = 20; Ti = 4; Rest Fe

"28/20": Ni = 28; Co = 20; Ti = 4; Rest Fe.

Nachdem die aus den beiden Formgedächtnislegierungen "27/20" und "28/20" hergestellten Federn (gemäß Anspruch 9 oder 10) über einen Zeitraum von drei Stunden einer Temperatur von 600 °C ausgesetzt worden sind, weisen die zugehörigen Umwandlungstemperaturen M_s , M_f , A_s und A_f (jeweils in °C) die nachfolgend angegebenen Werte auf: "27/20": M_s = -9; M_f = -70; A_s = +120; A_f = +242 "28/20": M_s = -71; M_f = -154; A_s = +19; A_f = +144.

Aus Fig. 1, 2 bzw. 3, 4 ist ersichtlich, wie sich der Zweiweg-Formgedächtniseffekt ZFE und die Länge der Zugfeder LF in Abhängigkeit davon, ob sich die Zugfeder im Tieftemperaturzustand TTZ oder Hochtemperaturzustand HTZ befindet, mit der Anzahl der ausgeführten Trainingszyklen TZ bzw. mit dem angreifenden Gewicht G ändern.

Die Fig. 1 und 3 gelten dabei für eine Zugfeder aus der Formgedächtnislegierung "27/20", die Fig. 2 und 4 für eine Zugfeder aus der Formgedächtnislegierung "28/20".

Der in den Darstellungen als Meßwert angegebene Zweiweg-Formgedächtniseffekt ZFE (angegeben in %) ist folgendermaßen definiert, wobei TT die Tieftemperaturphase (Martensit) und HT die Hochtemperaturphase (Austenit) bedeuten:

$$ZFE = 100 \cdot (LF \text{ in TT} - LF \text{ in HT}) / (LF \text{ in HT}).$$

Aus Fig. 1 und 2 ist ablesbar, daß beispielsweise nach 20 Trainingszyklen der Zweiweg-Gedächtniseffekt knapp 85 bzw. etwa 73 % beträgt.

Unter einer Belastung von 1000 g erreicht der Zweiweg-Gedächtniseffekt der Zugfeder aus der Formgedächtnislegierung "27/20" einen Wert von etwa 55 % (Fig. 3), derjenige der Zugfeder aus der Formgedächtnislegierung "28/20" einen Wert von etwa 52 % (Fig. 4).

Dem Tieftemperaturzustand TTZ ist dabei eine Temperatur von -196 °C zugeordnet, dem Hochtemperaturzustand HTZ eine Temperatur von +250 °C.

Patentansprüche

1. Eisen-Nickel-Kobalt-Titan-Formgedächtnislegierung, **gekennzeichnet** durch folgende Zusammensetzung:
Ni = 25 bis 30 Gew.-%, Co = 16 bis 21 Gew.-%, Ti = 2 bis 4 Gew.-%, Rest Fe.
2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Nickel-Gehalt 27 bis 29 Gew.-% beträgt.
3. Legierung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kobalt-Gehalt allenfalls 20 Gew.-% beträgt.
4. Legierung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Titan-Gehalt 3,5 +/- 0,5 Gew.-% beträgt.
5. Legierung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das aus den Atomprozentanteilen ermittelte Atomverhältnis an Nickel und Eisen (Ni/Fe) allenfalls 0,60 beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung einer Eisen-Nickel-Kobalt-Titan-Formgedächtnislegierung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gegossene Legierung bei Temperaturen zwischen 1050 bis 1250 °C verformt, danach abgeschreckt, anschließend über einen Zeitraum zwischen 10 bis 30 Stunden bei Temperaturen zwischen 1150 bis 1250 °C unter Inertgasatmosphäre einer Lösungsbehandlung unterworfen und schließlich erneut abgeschreckt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gegossene Legierung bei einer Mindesttemperatur von 1100 °C verformt wird.
8. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsbehandlung über einen Zeitraum zwischen 15 und 20 Stunden stattfindet.
9. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung über einen Zeitraum zwischen 10 Minuten und 150 Stunden Temperaturen zwischen 500 und 650 °C ausgesetzt, danach ein drittes Mal abgeschreckt und anschließend einer ein- bis 50-maligen Trainingsverformung unterzogen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung vor Durchführen des dritten Abschreckvorgangs Temperaturen zwischen 550 bis 600 ° C ausgesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

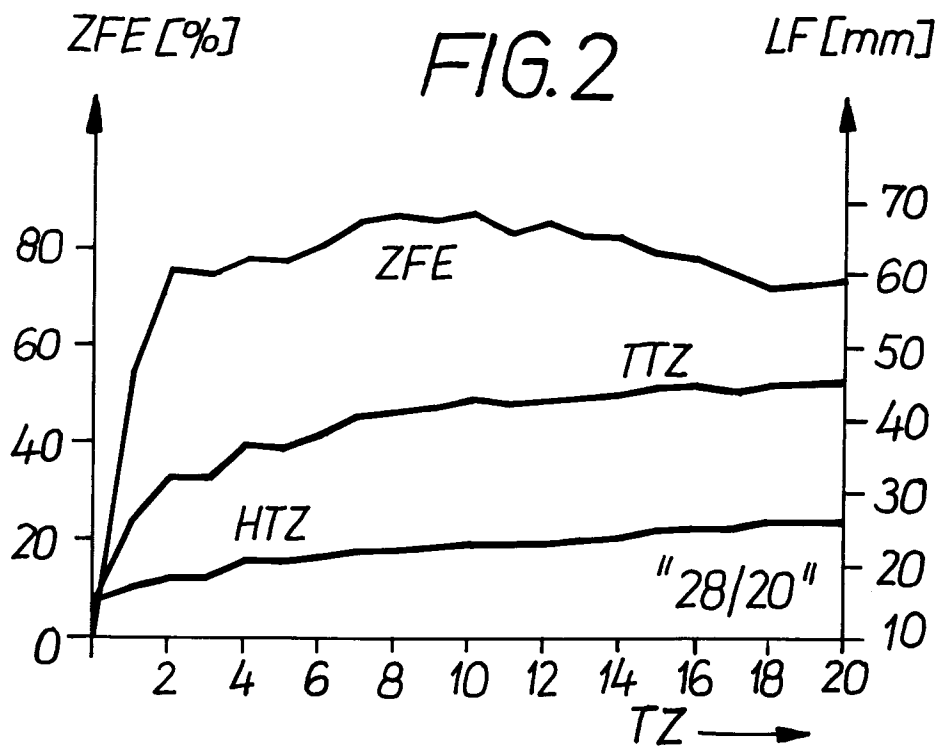
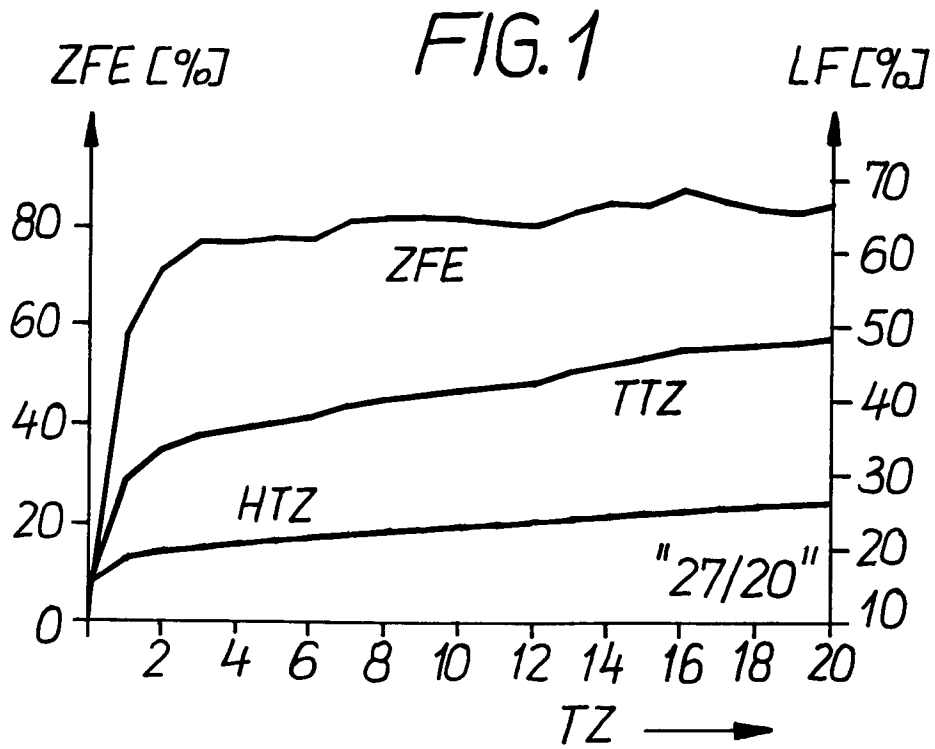
40

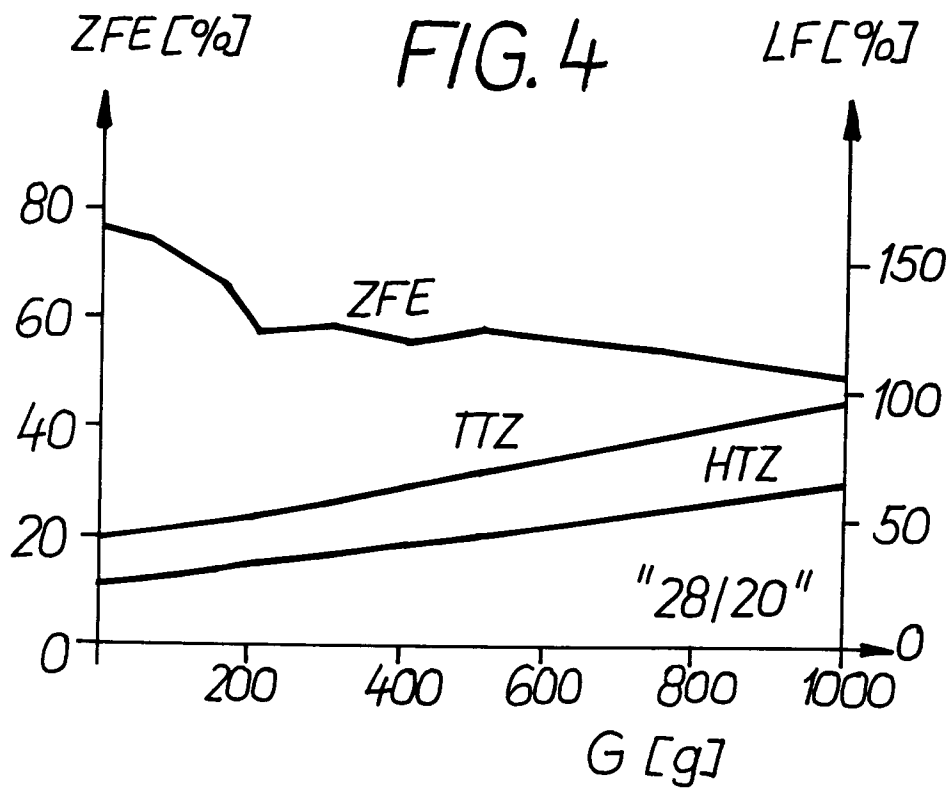
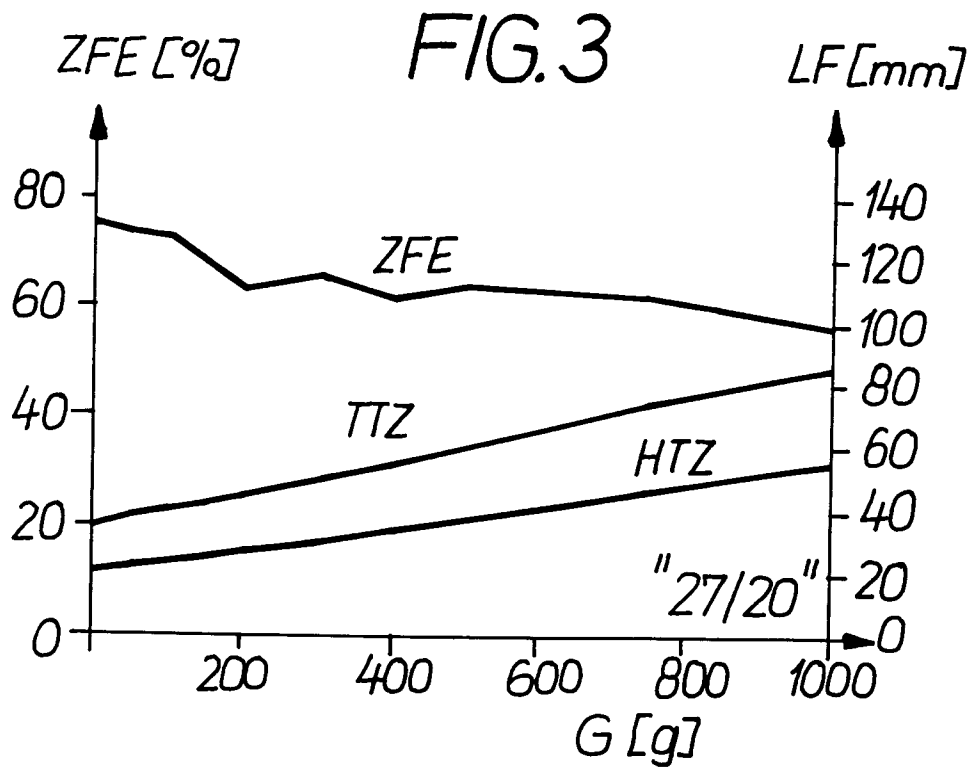
45

50

55

4







Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 9780

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A, D	EP-A-0 167 221 (KYOTO UNIVERSITY) * das ganze Dokument * ---	1-10	C22C38/10 C22F1/00
A	GB-A-1 401 259 (INTERNATIONAL NICKEL LIMITED) * Ansprüche 1-10 * ---	1-5	
A	FR-A-2 190 931 (INTERNATIONAL NICKEL LIMITED) * Ansprüche 1-7 * ---	1-5	
A	GB-A-861 458 (MOND NICKEL CY. LTD.) * das ganze Dokument * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C22C C22F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16 SEPTEMBER 1992	Prüfer LIPPENS M. H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			