



**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 66206**  
**UTLÄGKNINGSSKRIFT**

C (45) Patentti myönnetty 10 09 1984  
Patent meddelat

(51) Kv.N. /Int.Cl.<sup>3</sup> C 22 F 1/08 // C 22 C 9/04

(21) Patentihakemus — Patentansökan 753757  
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 31.12.75  
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 31.12.75  
(41) Tulut julkaistut — Blivit offentlig 19.08.76  
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. —  
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.05.84  
(32)(33)(31) Pyydetty suoikeus — Begärd prioritet 18.02.75

USA(US) 550847

(71) Raychem Corporation, 300 Constitution Drive, Menlo Park, California  
94025, USA(US)

(72) Greville Bertram Brook, High Wycombe, Buckinghamshire, Iso-Britannia-  
Storbritannien(GB), Peter Leonard Brooks, Palo Alto, California,  
Roger Francis Iles, Foster City, California, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Lämmössä palautuva tuote ja menetelmä sen aikaansaamiseksi -  
Produkt som är reversibelt i värme och förfarande för dess framställning

Tämä keksintö koskee lämmössä palautuvia tuotteita ja menetelmiä,  
joilla niitä saadaan.

Metallisia seoksia, esimerkiksi lejeerinkejä, joilla on sellaiset omi-  
naisuudet, että ne kykenevät läpikäymään reversiibelin muutoksen aus-  
tenniittisesta martensiittiseen tilaan, tunnetaan ja joistakin näistä  
voidaan muodostaa elementtejä, jotka ovat lämmössä palautuvia. Täl-  
laisia lejeerinkejä ovat esimerkiksi ne, jotka on esitetty amerikka-  
laisissa patenteissa 3 012 882, 3 174 851, 3 351 463, 3 567 523,  
3 753 700 ja 3 759 552, belgialaisessa patentissa 703 649 ja englantii-  
laisissa patenteissa 1 315 652, 1 315 653, 1 346 046 ja 1 346 047  
("Fulmerin patentit").

Tällaisia lejeerinkejä paljastetaan myös NASA:n julkaisussa SP 110  
"55-Nitinol-the alloy with a memory, etc" (U.S. Government Printing  
Office, Washington, D.C. 1972), N. Nakanishi et al., Scripta  
Metallurgica 5, 433-440 (Pergamon Press 1971).

Näillä ja muilla lejeeringeillä on yhteisenä se piirre, että niille  
tapahtuu leikkausrasitusmuutos jäähdytettäessä korkean lämpötilan

(austenniittisestä) tilasta matalan lämpötilan (tai martensiittiseen) tilaan. Jos tällaisesta lejeeringistä tehtyä elementtiä deformaadaan sen ollessa martensiittisessä tilassaan, se jää tällä tavoin deformaationeeksi. Jos se kuumennetaan sen palauttamiseksi lämpötilaan, jossa se on austenniittinen, se pyrkii palautumaan deformaationeeseen muotoonsa. Siirtyminen yhdestä tilasta toiseen tapahtuu molempiin suuntiin tietyllä lämpötila-alueella. Lämpötilaa, jossa martensiitti alkaa muodostua jäädytettäessä, nimitetään lämpötilaksi  $M_s$ , kun taas lämpötilaa, jossa tämä prosessi on mennyt loppuun, nimitetään lämpötilaksi  $M_f$ , molempien näiden lämpötilojen ollessa niitä, jotka saavutetaan suurilla, esim.  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ :n näytteen lämpötilamuutoksilla, so. "perus"- $M_s$  ja  $M_f$ . Samalla tavoin austenniittiseksi muuttumisen alku- ja loppulämpötilaa merkitään kirjaimilla  $A_s$  ja  $A_f$ . Yleensä  $M_f$  on alempi lämpötila kuin  $A_s$  ja  $M_s$  on alempi lämpötila kuin  $A_f$ .  $M_s$  voi olla yhtäsuuri, alhaisempi tai korkeampi kuin  $A_s$  riippuen lejeerinkiseoksesta ja myös lejeeringin lämpömekaanisesta historiasta. Muutosta yhdestä muodosta toiseksi voidaan seurata mittaamalla jotakin materiaalin lukuisista fysikaalisista ominaisuuksista yllä kuvatun deformaation palautumisen lisäksi, esimerkiksi sen sähköistä resistiivisyyttä, jossa esiintyy anomaliaa, kun muutokset tapahtuvat. Jos koordinaatistoon merkitään resistiivisyyden lämpötila- tai jännitys-lämpötilakäyrät, viiva, joka yhdistää pisteet  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  ja jälleen pisteen  $M_s$ , muodostaa silmukan, jota kutsutaan hystereesililmukaksi. Monilla aineilla  $M_s$  ja  $A_s$  ovat suunnilleen samassa lämpötilassa.

Eräs erityisen hyödyllinen lejeerinki, jolla on palautumiskyky lämmössä tai muotomuisti, on metallien välinen yhdiste TiNi, amerikkalainen patentti 3 174 851. Lämpötila, jossa lejeerinkien deformaoidut kappaleet palautuvat alkuperäiseen muotoonsa, riippuu lejeerinkiseoksesta, kuten englantilaisessa patentissa 1 202 404 ja amerikkalaisessa patentissa 3 753 700 esitetään, esimerkiksi alkuperäisen muodon palautuminen voidaan saada tapahtumaan huoneenlämpötilassa, sen alapuolella tai yläpuolella.

Tietyissä kaupallisissa sovellutuksissa, joissa käytetään lämmössä palautuvia lejeerinkejä, on toivottavaa, että  $A_s$  on korkeammassa lämpötilassa kuin  $M_s$  seuraavasta syystä. Esimerkiksi hydraulisia komponentteja varten tarkoitettuja kytkimiä, jotka esitetään englantilaisissa patenteissa 1 327 441 ja 1 327 442, myydään deformaoidussa

(so. venytetyssä) muodossa. Asiakas asettaa venytetyn kytkimen komponenttien päälle (esimerkiksi hydraulisten putkijohtojen päät), jotka on tarkoitus liittää yhteen ja nostaa kytkimen lämpötilaa. Kun sen lämpötila saavuttaa austeniittisen muutosalueen, kytkin palautuu tai yrittää palautua alkuperäiseen konfiguraatioon ja kutistuu liitettävien komponenttien päälle. Koska on välttämätöntä, että kytkin pysyy austeniittisessä tilassaan käytön aikana (esimerkiksi jännityksen laukeamisen estämiseksi martensiittisen muutoksen aikana ja koska austeniitin mekaaniset ominaisuudet ovat paremmat), materiaalin  $M_s$  valitaan sen lämpötilan alapuolelta, jonka se mahdollisesti voi saavuttaa käytössä niin, että käytön aikana materiaali pysyy joka hetki austeniittisessä tilassa. Tästä syystä sitä on deformaation jälkeen pidettävä esimerkiksi nestemäisessä työssä, kunnes sitä käytetään. Jos kuitenkin  $A_s$ -lämpötilaa, joka tässä käytettynä tarkoittaa sitä lämpötilaa, joka merkitsee jatkuvan sigmoidaalisen muutoksen alkamista merkittynä jännitysaikakäyrälle koko sille martensiitille, joka kykenee muuttamaan austeniitiksi, austeniittiseen tilaan, voitaisiin nostaa vaikka vain tilapäisesti esimerkiksi yhden kuumennusjakson ajaksi ilman vastaavaa  $M_s$ -pisteen nousua, venytettyä kytkintä voitaisiin pitää korkeammassa ja mukavammassa lämpötilassa.

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaa menetelmä sellaisen tuotteen valmistamiseksi, jossa austeniittisen ja martensiittisen olotilan välillä reversiibelisti muuttuvasta metallisesta aineesta valmistetun lämmössä palautuvan tuotteen lämpöpalautumislämpötilaa korotetaan.

Keksinnön menetelmässä elementti kuumennetaan hitaasi lämpötilasta, jossa se on martensiittisessä tilassa, lämpötilaan, joka on sen normaalilla  $A_s$ - $A_f$ -alueella tai sen yläpuolella, nopeudella, joka estää seoksen oleellisen muutoksen austeniittiseen tilaan. Tämä nopeus riippuu, kuten alla yksityiskohtaisesti selostetaan, lejeeringistä, mutta alle  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ :n nopeutta voidaan pitää sopivana. Lämpöpalautuvuus voidaan aikaansaada seokseen deformaamalla sitä sen ollessa martensiittisessä tilassa alkuperäisestä konfiguraatiosta ennen hitaan kuumennuksen päättämistä tai sen jälkeen. Lejeerinki voidaan jäähdyttää sen lämpötilan alapuolelle, johon se on hitaasti lämmitetty, tai pitää tässä lämpötilassa varastoituna.

Tällä tavoin käsitellyt tai vakioidut metalliseokset säilyttävät merkittävän osan niistä ominaisuuksista, jotka liittyvät niiden martensiittiseen tilaan, aina siihen lämpötilaan saakka, jossa hidas lämmitys lopetettiin. Seoksen muuttaminen sen austeniittiseen tilaan toteutetaan kuumentamalla nopeasti seos sen lämpötilan yläpuolelle, jossa hidas lämmitysvaihe lopetettiin. Jos seos ennen sen nopeaa kuumennusvaihetta deformatoidaan, aiheutetaan palautuminen alkuperäiseen muotoon nopealla kuumennusvaiheella.

Tämän keksinnön tarkoituksena on lisäksi aikaansaada lämmössä palautuva tuote, joka on metallista ainetta, joka kykenee läpikäymään reversiibelin muutoksen martensiittisen ja austeniittisen olotilan välillä.

Keksinnön mukaan tämä aikaansaadaan siten, että metallisella aineella on laajennettu  $M_s/A_s$  -hystereesisilmukka, jolloin sen  $A_s$  on korkeampi kuin sen normaali  $A_s$  aineelle, jolla on sama kokoomus. Tuote tehdään lämmössä palautuvaksi deformatoidulla se sen ollessa martensiittisessä tilassa minä hetkenä tahansa, mutta käytännön syistä mieluummin ennen tai jälkeen hitaan lämmitysvaiheen, siitä konfiguraatiosta, joka sillä oli sen ollessa austeniittisessä tilassa. Kun tuotetta on määrää käytettävä, se kuumennetaan yksinkertaisesti jälleen millä tahansa sopivalla suurella nopeudella, esim.  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  tai nopeammin; mieluummin  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  tai nopeammin ja  $A_s$ -lämpötilan havaitaan määrääntyvän sen lämpötilan mukaan, johon se hitaasti lämmitettiin ja usein olevan suunnilleen juuri se. Tämä keksintö tarjoaa myös käytettäväksi tuotteen tai lejeeringin, jolla on yllä olevalla menetelmällä aikaansaadut ominaisuudet. Tästä menetelmästä käytetään jäljempänä nimitystä "esikäsitteily" ja saadusta lejeeringistä nimitystä "esikäsitelty".

Keksintöä kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin vain esimerkin vuoksi viitaten liitteenä oleviin piirroksiin, joissa:

Kuva 1 on graafisessa muodossa oleva esitys lämmössä palautuvan tuotteen osoittamasta dimensionaalista muutoksesta.

Kuva 2 esittää graafisesti erästä esimerkkiä sen lämpötila-alueen kohoamisesta, jolla muutos martensiitista austenniitiksi tapahtuu, joka kohoaminen on saavutettu tämän keksinnön menetelmällä.

Kuvat 3a ja 3b esittävät hitaan lämmityksen vaikutusta erilaisiin lejeerinkeihin, jotka sisältävät kuparia, sinkkiä ja piitä.

Kuva 4 esittää lämmitysnopeuden vaikutusta lämmössä palautuvan lejeeringin palautumiseen.

Kuva 5 esittää venymän vaikutusta lejeerinkien reagoinnille tämän keksinnön menetelmään nähden.

Kuvat 6a, 6b, 6c esittävät hitaan lämmityksen vaikutusta useisiin eri lejeerinkeihin, jotka sisältävät kuparia, alumiinia ja sinkkiä.

Kuvat 7a ja 7b esittävät esimerkkejä tämän keksinnön prosessin mahdollisista vaikutuksista venymä-lämpötilakäyrään.

Viitaten kuvaan 1 tarkastellaan kuvaamistarkoituksessa osaa, jonka on oltava toimintakelpoinen jopa  $-30^{\circ}\text{C}$ :n lämpötiloihin saakka. Tähän tarkoitukseen valittaisiin lejeerinki, jolla on martensiittisen muutoksen alku jäädytettäessä  $-30^{\circ}\text{C}$ :een tai sen alapuolelle. Kuparipohjaisilla  $\beta$ -faasilejeeringeillä se lämpötila, jossa elementin alkuperäisen muodon palautuminen deformatiivisesta tilasta, jota osoittaa kuvan 1 varjostettu alue, alkaisi kuumennettaessa, olisi myös suunnilleen  $-30^{\circ}\text{C}$  ja palautuminen alkuperäiseen muotoon olisi mennyt loppuun seuraavan  $40-50^{\circ}\text{C}$ :n alueella. Huoneenlämpötilaan mennessä osa olisi palautunut alkuperäiseen muotoonsa, kuten kuvassa 1 esitetään. Kun tarkoituksena on verrata palautumisominaisuuksia, hyödyllisempi graafinen esitys saavutetaan piirtämällä sen palautumisen määrä, joka tapahtuu kunkin lämmitysvälin aikana, so. merkitsemällä koordinaatiston kuvassa 1 olevan käyrän ensimmäinen derivaatta, kuten kuvassa 2. Tämän keksinnön avulla palautumisaluetta voidaan siirtää sen tavallisesta asemasta kohdasta (a) uuteen asemaan (b), kuten kuvassa 2 esitetään.

Eräällä lejeeringillä, joka alkaa muuttua jäädytettäessä n.  $-30^{\circ}\text{C}$ :ssa, on nimelliskoostumus 66,45 paino-% Cu, 31,55 paino-% Zn, 2,00 paino-% Si. Lejeerinki voidaan sulattaa ja työstää haluttuun lopulliseen muotoonsa tavanomaisin keinoin. Muotoiltu osa kuumennetaan sitten

kokonaan  $\beta$ -muodossa olevalle alueelle, so.  $700^{\circ}\text{C}$ :een tai korkeammalle, mutta alle  $950^{\circ}\text{C}$ :een. Osan oltua useita minuutteja tässä lämpötilassa se jäädytetään veteen, jäädytetään sitten esimerkiksi kiinteällä hiilidioksidilla ja etyylialkoholilla sen muuttamiseksi matalan lämpötilan rakenteeseen. Matalassa lämpötilassa osa deformatoidaan uuteen muotoonsa; hyvät tulokset saavutetaan 6-10 %:n venymillä. Osaa kuumennetaan sitten hitaasti, esim.  $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  muutoksen viivyttämiseksi, kunnes haluttu palautumislämpötila, esim.  $+40^{\circ}\text{C}$  on saavutettu. Osa jäädytetään takaisin huoneenlämpötilaan. Kun osa on määrää palauttaa alkuperäiseen muotoonsa, sitä kuumennetaan nopeasti, esim. n.  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Palautuminen alkaa  $+40^{\circ}\text{C}$ :n läheisyydessä ja on päättynyt n.  $100^{\circ}\text{C}$ :een mennessä. Jäädytettäessä muutos matalan lämpötilan faasiin ei tapahdu  $-30^{\circ}\text{C}$ :n yläpuolella. Jos osa jäädytetään jälleen  $-79^{\circ}\text{C}$ :een ja deformatoidaan ja kuumennetaan sitten nopeasti, palautuminen alkaa  $-30^{\circ}\text{C}$ :ssa.

Uskotaan, että  $A_s$ -pisteen lämpötilakasvulla saattaa olla maksimi, joka voidaan saavuttaa keksinnön prosessilla. Esimerkiksi nostettaessa  $\beta$ -messingin lämpötilaa materiaalilla on pyrkimys muuttua  $\alpha$ - ja  $\beta$ -materiaalin tasapainoseokseksi. Tämä estäisi kaiken hyödyllisen  $A_s$ -lämpötilan lisäkasvun. Tämän keksinnön prosessilla joidenkin lejeerinkien  $A_s$  voidaan kuitenkin nostaa  $100^{\circ}\text{C}$ :lla eikä uskota, että tämä on suurin mahdollinen saavutettava arvo.

Keksinnön sovellettavuus riippuu jossain määrin lejeeringin koostumuksesta. Ottaen huomioon, että jonkin verran reagointia palautumislämpötila-alueen säädölle havaittiin Fulmer'in patenteissa kuvatuilla lejeeringeillä, rajoitetumpi alue reagoi merkittävästi paremmin. Hyvän reaktion seosalue Cu-Zn-Si-systeemissä käsittää lejeeringit, joissa normaali  $M_s$  on niinkin matala kuin n.  $-80^{\circ}\text{C}$ . Useimmat yllä ehdotetuista sovellutuksista vaativat muutoksen alkamista jäädytettäessä huoneenlämpötilan alapuolelle, mutta tämä rajoitus ei päde kaikkiin sovellutuksiin. Tiettyjen lejeerinkiseosten, joilla muutos jäädytettäessä alkaa huoneenlämpötilassa tai sen yläpuolella, on havaittu reagoivan hyvin tämän keksinnön prosessille. Lejeerinkejä, joilla on hyvät reaktiot ja joilla muutos alkaa jäädytettäessä  $+100^{\circ}\text{C}$ :n läheisyydessä, on löydetty Cu-Zn-Al- ja Cu-Zn-Si-systeemeistä.

Sen palautumisen määrä, joka tapahtuu kohonneella palautumisalueella, maksimoituu usein, ellei lejeerinkiä pidetä siinä lämpötilassa, jossa

hidas lämmitys lopetetaan, pitkää aikaa ennen nopean kuumennuksen tai jäähtytyksen aloittamista matalampaan varastolämpötilaan.

Tietyillä lejeeringeillä, joilla vaaditaan nopeaa jäähtytystä sellaisen rakenteen varmistamiseksi huoneenlämpötilassa, joka kykenee läpikäymään palautuvan martensiitti-austenniittimuutoksen, on suositeltavaa, että lejeerinki alunperin jäähdytetään korkeasta lämpötilasta (esimerkiksi n.  $800^{\circ}\text{C}$ :sta) lämpötilaan, joka on mieluummin  $M_s$ -pisteen yläpuolella, sellaisella nopeudella, että se on yhä oleellisesti austenniittinen. Joillakin näistä lejeeringeistä on pyrkimys menettää austenniitti-martensiitti-palautuvuus. Tällaisen menetyksen hillintä on selvästi toivottavaa.

Tämä voidaan saavuttaa pitämällä lejeerinkiä jäähtytysaineen lämpötilassa tai jossakin kohtuullisesti korotetussa lämpötilassa. Esimerkiksi, kun kyseessä ovat lejeeringit, joiden  $M_s$  on n.  $0-20^{\circ}\text{C}$ , niiden pitäminen n.  $50-150^{\circ}\text{C}$ :ssa n. 10 minuutin ajan korkeammassa lämpötiloissa ja 24 tai jopa useita päiviä matalammassa lämpötiloissa on tavallisesti riittävä. Jälkimmäisestä menettelystä käytetään nimitystä "vanhennus" ja se on aiheena patenttihakemuksessa nro 753756 samalta päivältä.

Sanonta "vanhennus" sellaisena kuin sitä käytetään tässä patenttimäärityksessä määritellään näin ollen materiaalin pitämiseksi lämpötilassa, joka on sen  $M_s$ -pisteen yläpuolella, ja "vanhennettu" materiaali on sellainen, jota on pidetty sen  $M_s$ -pistettä korkeammassa lämpötilassa. On otettava huomioon, että sillä lämpötila-alueella on olemassa yläraja, jossa mitä tahansa annettua materiaalia voidaan vanhentaa. Esimerkiksi, kuten yllä esitettiin  $\beta$ -messinki pyrkii muuttumaan  $\alpha$ - ja  $\beta$ -materiaalien tasapainoseokseksi korotetuissa lämpötiloissa ja alaan perehtyneet ovat tietoisia, että muilla materiaaleilla voi tapahtua muita haitallisia muutoksia sen jälkeen, kun ne on saatettu alttiiksi hyvin korkeille lämpötiloille, mitä on tämän vuoksi vältettävä.

Lejeeringeillä, joilla perus- $M_s$  on huoneenlämpötilassa,  $50^{\circ}\text{C}$  osoittautuu sopivaksi jäähtytysaineen ja vanhennuslämpötilaksi. Jos lejeerinki on jäähdytetty matalampaan lämpötilaan (so. sellaiseen, jossa muutos martensiitiksi tapahtuu), sitä vanhennetaan, so. mieluummin kuumennetaan sitten lämpötilaan, jossa lejeerinki muuttuu austenniitiksi.

si, ja pidetään tässä lämpötilassa sopiva aika. Vanhennusprosessi on suositeltavaa suorittaa niin pian kuin mahdollista jäähtymisen jälkeen.

On havaittu, että tätä lejeerinkien käsittelyä minkä tahansa lämpötilan yläpuolella, jossa martensiittia esiintyy, voidaan käyttää palautuvan austenniitti-martensiittimuutoksen menetyksen estämiseen tai hillitsemiseen, kun materiaaleja varastoidaan. Mitä korkeampi on vanhennuskäsittelyn lämpötila sitä lyhyemmän tarvitsee käsittelyajan olla.

Uskotaan, että tietyllä lejeeringillä on lämmitysnopeuksien alue johonkin maksimiin saakka, joka kelpuutetaan "hitaaksi", ja nopeuksien alue jostakin minimistä alkaen, joka kelpuutetaan "nopeaksi". Tämän maksimin ja minimin välillä on kriittinen alue, jossa  $A_s$ -lämpötila vaihtelee normaaliarvonsa ja hyvin korkean lämpötilan välillä.

Ei ole mahdollista määritellä numeerisia alueita "nopealle" ja "hitaalle", jotka sopisivat kaikille lejeeringeille, koska tämä riippuu useista tekijöistä. Eräs seikka on se, että fysikokemialliset prosessit ovat lämpötilasta riippuvia ja tällaiset prosessit tapahtuvat paljon hitaammin esim.  $-40^{\circ}\text{C}$ :ssa kuin  $+40^{\circ}\text{C}$ :ssa. Lejeeringillä, jonka  $M_s$  on  $-40^{\circ}\text{C}$ :ssa, pätee yleisesti, että sekä "hidas" että "nopea" lämmitysnopeus ovat hitaampia kuin "muuten samanlaisella" materiaalilla, jonka  $M_s$  on  $+40^{\circ}\text{C}$ :ssa. Sitä paitsi, koska muuten samanlaisella materiaalilla on välttämättä hieman erilaiset komponenttialkuaineiden suhteet, nämä alkuaineet ja suhteet vaikuttavat joka tapauksessa "nopean" ja "hitaan" rajoihin.

Edelleen vaaditut kuumennusnopeudet riippuvat lejeerinkisisällöstä ja vanhennusasteesta. Esimerkiksi lejeeringissä, joka sisältää kuparia, sinkkiä ja piitä ja jonka piipitoisuus on esim. 1 % tai joka on saatettu alttiiksi lyhyelle vanhennusajalle, sekä "hitaan" että "nopean" lämmitysnopeuden kriittiset arvot ovat korkeammat kuin materiaalissa, jolla on pienempi piipitoisuus tai pitempi vanhennusaika. On pelkkä rutiinikoeasia määrittää suositeltavat ja kriittiset nopeudet annetulle lejeeringille. Riittää kun sanotaan kuitenkin, että annettulla lejeeringillä on olemassa yläraja "hitaalle" lämmitykselle ja alaraja "nopealle" lämmitykselle ja nämä rajat voidaan helposti saada selville annetulle lejeeringille yksinkertaisella rutiinikokeella.

On suositeltavaa, että lejeerinki on metallien välinen yhdiste. Sopivista lejeeringeistä voidaan mainita kupari-sinkki- ja kupari-alumiinilejeeringit, jotka mieluummin sisältävät suhteellisen pieniä määriä alumiinia, piitä, tinaa tai mangaania tai niiden seoksia ja jotka lejeeringit voivat, kuten uskotaan sisältää korkeintaan n. 20 paino-% tai enemmän (laskettuna kuparin ja sinkin tai kuparin ja alumiinin painosta) kolmatta komponenttia tai kaikkiaan lisäkomponentteja. Hyödyllisten palautumismäärien saavuttamiseksi lejeeringin murtovenymän martensiittisessä tilassa tulee olla vähintään noin 5 %. On otettava huomioon, että muiden metallien kuin kuparin ja sinkin määrä vaikuttaa lejeerinkien muutoslämpötilaan ja muihin ominaisuuksiin. Tässä keksinnössä käytettäväksi sopivia lejeerinkiä ovat 69,7 % Cu, 26,3 % Zn, 4 % Al; 62,2 % Cu, 37,3 % Zn, 0,5 % Al; ja 80,5 % Cu, 10,5 % Al, 9 % Mn. Tämän patenttimäärityksen esimerkkeinä selostetaan eräine yksityiskohtineen lejeerinkejä, joissa on n. 65 % kuparia ja 35 % sinkkiä ja valinnaisesti on lisätty korkeintaan 2 tai 3 % piitä tai korkeintaan 3 tai 4,5 % alumiinia, näiden ollessa painoprosentteja. Keksinnön prosessit ovat kuitenkin sovellettavissa lejeeringeille, joiden  $M_s$ -lämpötilat ovat esimerkiksi matalampia tai korkeampia kuin ympäristön lämpötila, ja lejeeringeille, esim. niille, jotka perustuvat kultaan tai hopeaan, siis muille kuin kuparipohjaisille eikä keksintöä ole katsottava rajoitetuksi niihin, joita selostettiin yksityiskohtaisesti. Esimerkiksi lisälejeerinkejä ovat ne, jotka on paljastettu yllä mainituissa Fulmer'in patenteissa.

Keksinnön termisessä esikäsittelymenetelmässä materiaali voidaan deformaoida joko ennen ensimmäistä hidasta lämmitystä tai hitaan lämmityksen jälkeen tai hitaan lämmityksen ja senjälkeisen jäähtymisen jälkeen, deformaation tapahtuessa kummassakin tapauksessa oleellisesti martensiittisessä tilassa edullisesti  $M_f$ -pisteen alapuolella ja mieluummin juuri  $M_f$ -pisteen alapuolella.

Muuttujat, jotka tulee pitää mielessä keksinnön menetelmää käytettäessä, ovat seuraavat:

Kun kyseessä ovat kupari-sinkki- ja kupari-alumiinilejeeringit, kyetään läpikäymään palautuvan austenniitti-martensiittimuutoksen on lejeeringin oltava oleellisesti  $\beta$ -faasissa. Lejeeringillä, josta yli n. 70 % on  $\beta$ -faasissa, on normaalisti oleellisesti samat ominaisuudet kuin puhtaalla  $\beta$ -faasimateriaalilla. Näin ollen niissä tapauk-

sisä, joissa on tarpeen lämmittää lejeerinki korkeaan lämpötilaan  $\beta$ -faasin saamiseksi, on valittava lämpötila, jossa ainakin huomattava osa lejeeringistä on  $\beta$ -faasissa. Lämpötila-alue, jossa lejeerinki tulee oleellisesti  $\beta$ -faasiin, vaihtelee lejeeringin koostumuksen vaihdellessa. Kupariperustaisilla lejeeringeillä tämä saattaa tapahtua niinkin alhaalla kuin n.  $700^{\circ}\text{C}$ :ssa.

Lejeerinki on jäädytettävä lämpötilaan, jossa  $\beta$ -faasi esiintyy metastabiilissa tilassa, so. ilman merkittävää pyrkimystä muuttua  $\alpha$ -faasiin. Sitä paitsi jäädytysnopeuden jäädytysaineen lämpötilaan tulee olla riittävän nopea niin, että  $\alpha$ -faasisaostuminen jäädytettäessä ei ole merkittävä. Jäädyttimen  $M_s$ -pisteen alapuolelle saattaa vaikuttaa haitallisesti lämmössä palautuviin ominaisuuksiin, kun taas joissakin tapauksissa jäädyttäminen liian paljon  $M_s$ -pisteen yläpuolelle ei ehkä anna riittävän nopeaa jäähtymistä yllä mainitun  $\alpha$ -faasisaostumisen estämiseksi kuparilejeeringeissä. Suositeltava jäädytysaineen lämpötila on se, joka ei vaikuta haitallisesti lämmössä palautuvaan käyttäytymiseen ja n.  $20^{\circ}\text{C}$  on käytännössä sopiva lejeeringeille, joiden  $M_s$  on alle  $0^{\circ}\text{C}$ .

Lämmitysnopeus matalan lämpötilan martensiitista on tärkeä. Kvalitatiivisesti "hidas" lämmitysnopeus on sellainen, joka on riittävän hidas estääkseen oleellisesti martensiitin muutoksen austenniitiksi normaalissa  $A_s$ -lämpötilassa ja sen yläpuolella. Esimerkiksi nopeuksien  $0,01-1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  uskotaan olevan sopivia kupari-sinkkilejeeringeille, jotka sisältävät alumiinia ja/tai piitä. "Suuri" lämmitysnopeus on sellainen, joka tekee mahdolliseksi normaalin  $A_s$ -lämpötilan, kun lejeerinki lämmitetään suoraan martensiitista, tai sellainen joka mahdollistaa martensiitin muutoksen austenniitiksi valitussa korkeammassa  $A_s$ -lämpötilassa, kun sitä käytetään "hitaan" lämmityksen jälkeen.

Ottaen huomioon, että prosessia voidaan käyttää venyttämättömien näytteiden palauttamislämpötila-alueen säätöön, venymän kohdistaminen niihin vaikuttaa keskenään koostumuksen kanssa määrättäessä optimiolosuhteita palautumisalueen säätämiseksi. Esimerkiksi, kun venymää nostetaan, pienemmät piiväkevyydet antavat optimireaktion Cu-Zn-Si-systeemissä.

Myös rasitus on otettava huomioon, sillä jäädytysmuutosalue liikkuu korkeampiin lämpötiloihin suuremmilla rasituksilla. Samalla tavoin

lämpötila, joka vaaditaan täydelliseen palautumiseen lämmittäessä, on korkeampi, jos osa palautuu rasituksen alaisena tai tulee rasite-  
tuksi palautumisen seurauksena.

Kuten kuvissa 7a ja 7b esitetään, tämän keksinnön hitaan lämmityksen vaikutus saattaa vaihdella. Kuten kuvassa 7a esitetään, saattaa syntyä uusi  $A_S$ -piste, jolla on merkintä  $A_{se}$ , jossa oleellisesti kaikki lämpö-  
palautuminen alkaa tapahtua, kun kappaletta lämmitetään palautumis-  
tarkoituksessa. Vaihtoehtoisesti kuten kuvassa 7b esitetään, tämän keksinnön hitaan lämmityskäsittelyn vaikutuksena voi olla uuden  $A_{se}$ -  
pisteen syntyminen samalla kun se säilyttää vähäisen osoituksen nor-  
maalista  $A_S$ -pisteestä. Vaikka hakemuksen tekijöitä ei ole tarkoitus  
sitoa mihinkään erikoiseen keksintönsä toimintateoriaan, uskotaan  
että normaalin  $A_S$ -pisteen vähäisen osoituksen säilyminen saattaa joh-  
tua lämpöpalautumisnopeuden luontaisesta vallitsevuudesta hitaalla  
lämmitysnopeudella hystereesisilmukan laajenemiseen normaalissa  $A_S$ -  
pisteessä tai vaihtoehtoisesti voidaan synnyttää tarkoitukselli-  
sesti suorittamalla tämän keksinnön hitaan lämpökäsittelyn alkuosa  
riittävän suurella nopeudella vähäisen lämpöpalautumisen aiheuttami-  
seksi normaalissa  $A_S$ -pisteessä.

Yllä olevasta on ymmärrettävä, että  $A_{se}$  määräytyy sen lämpötilan mu-  
kaan, jossa hidas lämmitys lopetetaan. Hidas lämmitys voidaan lopet-  
taa joko jäädyttämällä tai aloittamalla nopea lämmitys, joka jos  
sitä suoritetaan riittävän pitkä aika, johtaa kaiken sen muuttumisky-  
kyisen martensiitin täydelliseen muuttumiseen, joka on läsnä silloin,  
kun nopea lämmitys aloitetaan. Näin ollen tämän keksinnön avulla  
tarkastellaan ja kuuluu sen suojapiiriin synnyttää uusi  $A_{se}$ -piste,  
jossa näin käsitelystä metalliseoksesta valmistetun elementin hyö-  
dyllinen palautuminen voidaan aloittaa.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistetun elementin konfiguraatio sekä  
palautuvassa että palautuneessa tilassa riippuu siitä lopullisesta  
käytöstä, johon elementti on tarkoitus asettaa. Esimerkiksi sylinte-  
rimäisiä elementtejä voidaan valmistaa siten, että ne kutistuvat tai  
laajenevat säteen suunnassa tai konfiguraatio voi muuttua kierretystä  
kiertämättömäksi tai päinvastoin tai elementille voi tapahtua pituu-  
den muutos tai siirtyminen voi tapahtua I-muodosta L-muotoon.

Tämä keksintö tarjoaa mm. käytettäväksi menetelmän lämmössä palautu-  
vien metallielementtien palautumislämpötilan säätämiseksi, jossa

elementti voidaan varustaa edeltäkäs in asetetulla palautumisalueella, jota voidaan vaihdella huomattavissa rajoissa yksinkertaisesti lopettamalla hidas lämmitys valitussa pisteessä.

Tämän keksinnön tuotteet ovat martensiittisiä laajemmalla lämpötila-alueella kuin tuotteet, joilla on sama koostumus, mutta joille ei ole suoritettu tämän keksinnön mukaista käsittelyä. Koska martensiitti-seoksilla on erinomaiset vaimennusominaisuudet, kykenevät läpikäymään deformaation ilman väsymistä, deformoituvat helposti ja omaavat alhaisen Young'in modulin, tämä keksintö antaa käytettäväksi laajemman metalliseosten ryhmän, jolla on nämä ominaisuudet, kuin aikaisemmin oli saatavissa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä:

#### Esimerkki 1

Suoritettiin sarja kokeita Cu-Zn-Si- ja Cu-Zn-Al-systeemeissä olevien eri seosten reaktioasteen määrittämiseksi tämän keksinnön termiselle esikäsittelyprosessille. Lejeerinkinäytteet valettiin sulatteista, joilla oli erilaiset kuparin, sinkin ja joko piin tai alumiinin suhteet. Valanteet kuumavalssattiin nauhoiksi ja leikattiin koekappaleiksi kooltaan n. 37 mm x 3 mm x 0,75 mm. Kaikkia koekappaleita kuumennettiin, kunnes ne muuttuivat korkean lämpötilan täys- $\beta$ -faasiin, ja jäädytettiin sitten veteen. Puolta näytteistä vanhennettiin  $100^{\circ}\text{C}$ :ssa 10 minuuttia, toista puolta ei vanhennettu. Kaikkia näytteitä deformoitiin taivuttamalla  $-79^{\circ}\text{C}$ :ssa 6 %:n ulkokuidun venymän aikaansaamiseksi. Deformaation jälkeen näytteet irrotettiin ja mitattiin tarkoituksena määrätä, kuinka paljon venymää säilyi. Koekappaleita vanhennetusta ja vanhentamattomasta ryhmästä kuumennettiin sitten jonkin seuraavan kolmen menetelmän mukaisesti: (1) kuumennettiin nopeasti upottamalla  $40^{\circ}\text{C}$ :ssa olevaan nesteeseen, jäädytettiin huoneenlämpötilaan ja mitattiin tarkoituksena määrätä, kuinka paljon venymää säilyi, kuumennettiin sitten nopeasti upottamalla  $200^{\circ}\text{C}$ :ssa olevaan nesteeseen ja palautettiin jälleen huoneenlämpötilaan tarkoituksena määrätä, kuinka paljon venymän lisäpalautumista tapahtui; (2) kuumennettiin hitaasti nopeudella  $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $-79^{\circ}\text{C}$ :sta  $+40^{\circ}\text{C}$ :een, jäädytettiin huoneenlämpötilaan, mitattiin tarkoituksena määrätä kuinka paljon venymää palautui, kuumennettiin sitten nopeasti upottamalla  $200^{\circ}\text{C}$ :ssa olevaan nesteeseen, jäädytettiin huoneenlämpötilaan ja mitattiin tarkoituksena määrätä kuinka paljon lisäpalautumista tapahtui; tai

(3) käsiteltiin kuten kohdassa (2) paitsi, että hidas kuumennusnopeus oli  $1^{\circ}\text{C}/24$  min  $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ :n sijasta.

"Ansioluku" jokaisen testatun seoksen reaktiivisuudelle palautumis- lämpötila-alueen säätämiseksi saadaan ilmaisemalla yli  $40^{\circ}\text{C}$ :ssa hitaasti kuumennetuilla koekappaleilla tapahtuvan palautumisen prosenttilukuna vähennettynä yli  $40^{\circ}\text{C}$ :ssa nopeasti kuumennettujen koekappaleiden palautumisprosentilla jaettuna luvulla 5 (joka on ihannepalautuma prosenteissa elastisen takaisinponnahduksen jälkeen, joka seuraa taiputusrasituksen vapauttamista), so.

$$\text{Ansioluku} = 100 \times \frac{\text{palautuma yli } 40^{\circ}\text{C:ssa hitaasti kuumennetuilla koekappaleilla} - \text{palautuma yli } 40^{\circ}\text{C:ssa nopeasti kuumennetuilla koekappaleilla}}{5}$$

5

Esimerkkejä seoksista, jotka on havaittu erityisen sopiviksi tässä keksinnössä käytettäväksi kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin viitaten liitteenä oleviin piirroksiin.

Kuvissa 3a ja 3b ansioluku on piirretty koostumuksen funktiona topograafiseen muotoon. Muuttumattoman ansioluvun vyöhykkeiden pitemmät akselit ovat yleensä yhdensuuntaiset muutoslämpötilaltaan samojen käyrien kanssa. Seokset, joilla on matalammat muutoslämpötilat, ovat vasemmassa yläosassa, kun taas ne, joilla on korkeammat muutoslämpötilat, ovat kuvan oikeassa alaosassa. Selvästi erottuva optimi esiintyy kuvassa 3 alueella 1,8-2,7 Si, 66,2-67,5 Cu, loput Zn (29,8-32,0%). Kuvan 3a vertaaminen kuvaan 3b osoittaa, että 10 minuutin vanhennus  $100^{\circ}\text{C}$ :ssa laajentaa optimia samalta yleiseltä keskialueelta.  $40^{\circ}\text{C}$ :n mielivaltainen valinta hitaan kuumennuksen loppupisteeksi tekee selvästi kelpaamattomiksi ne lejeeringit, joiden tavallinen muutosalue on  $+40^{\circ}\text{C}$ :n yläpuolella tai osittain sen yläpuolella ja jotka ovat kuvan oikeassa alaosassa, mutta on otettava huomioon, että pieni ansioluku käyrällä ei merkitse näiden lejeerinkien sopimattomuutta käytettäväksi tässä keksinnössä, vaan pelkästään, että on valittava muu lämpötila kuin  $+40^{\circ}\text{C}$ . Samalla tavoin niille lejeeringeille, jotka ovat kuvan vasemmassa yläosassa, pieni ansioluku käyrällä ei välttämättä tarkoita, että ne eivät reagoi keksinnön prosessille. Näissä tapauksissa pieni ansioluku merkitsee vain, että valittu hitaan lämmityksen nopeus ei ollut sellainen, joka esti palautumisen ennen  $40^{\circ}\text{C}$ :n saavuttamista. Kuitenkin niiden lejeerinkien, joilla on suurempi ansioluku on katsottava reagoineen tämän keksinnön hitaalle lämmitys-

käsittelylle ja hidas lämmitys eri nopeudella voi antaa premmat tulokset.  $40^{\circ}\text{C}$ :n valinta saa ansioluvultaan saman vyöhykkeen lähestymään korkean muutoslämpötilan puolta (oikea alaosa). Oikeassa alaosassa olevat lejeeringit reagoivat tämän keksinnön prosessille, kuten alla olevat CuZnAl-tulokset osoittavat.

Optimialueen herkkyyttä hitaan lämmityksen nopeudelle tutkittiin testaamalla näytteitä, joilla oli koostumus 66,45 paino-% Cu, 31,55 paino-% Zn, 2,0 paino-% Si ja jotka oli valmistettu kuten yllä olevat näytteet, mutta lämmitetty hitaasti eri lämmitysnopeuksien alueella. Palautuminen joka tapahtui lämmityksen aikana lämpötilavälillä  $-79^{\circ}\text{C}$ :sta  $+40^{\circ}\text{C}$ :een lämmitysnopeuden funktiona, esitetään kuvassa 4. Hitaat lämmitysnopeudet aina n.  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ :iin asti ovat hyödyllisiä. Suuremmat nopeudet kuin  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  johtavat huomattavaan palautumiseen hitaan lämmityksen aikana, mikä osoittaa, että n.  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  on "hitaan" lämmityksen raja tälle systeemille.

Optimialueen herkkyyttä yllä olevien kokeiden venytysnopeudelle tutkittiin käyttäen seoksia, joissa oli 66,45 paino-% Cu, 31,55 paino-% Zn, 2,0 paino-% Si ja 64,2 paino-% Cu, 34,8 paino-% Zn ja 1,0 paino-% Si. Yhtä näyteryhmää käsiteltiin yllä olevan menetelmän mukaisesti paitsi, että 12 %:n venymä pantiin täytäntöön  $-79^{\circ}\text{C}$ :ssa. Toista ryhmää käsiteltiin kuten yllä, mutta nollavenymällä ennen hidasta kuumennusvaihetta. Hitaan kuumennuksen jälkeen venyttämättömiä näytteitä venytettiin 12 % huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen kaikki näytteet kuumennettiin nopeasti  $+200^{\circ}\text{C}$ :een. Ansioluku määritettiin jokaiselle yllä kuvatulla näytemenetelmällä, paitsi, että 10 % (arvioitu ihannepalautuma 12 %:n venymälle) on nimittäjä 5 %:n sijasta. Tuloksia kuvataan kuvassa 5. Vaikka 12 %:n venymä näyttää olevan optimin yli koostumukselle 66,45 paino-% Cu, 31,55 paino-% Zn, 2,0 paino-% Si, se antaa paremman reaktion koostumuksella 64,2 paino-% Cu, 34,8 paino-% Zn, 1,0 paino-% Si kuin 0 tai 6 %:n venymä.

CuZnAl-systeemin ansiolukutulosten topograafinen esitys löytyy kuvasta 6. Jälleen muuttumattoman ansioluvun vyöhykkeet ovat yhdensuuntaiset saman muutoslämpötilan käyrien kanssa. Selvemmin erottuva optimialue rajoitettiin vanhentamattomilla näytteillä kuvassa 6a, kuin vanhennetuilla näytteillä kuvassa 6b.

Viittä lejeerinkiseosta, joilla oli normaali  $A_s$   $40^{\circ}\text{C}$ :ssa tai sen yläpuolella, käytettiin palautumisalueen liikkuvuuden testaamiseen korkeammilla lämpötiloilla. Käytettiin jälleen samaa yleistä testi-menettelyä, mutta hidasta lämmitystä jatkettiin  $+100^{\circ}\text{C}$ :een sen sijaan että olisi lopetettu se  $+40^{\circ}\text{C}$ :ssa. Vanhennettujen näytteiden tulokset löytyvät kuvasta 6c; uusi optimi on yhdensuuntainen kuvan 6b optimin kanssa, mutta siirtynyt odotetulla tavalla kohti seoksia, joilla on korkeammat muutoslämpötilat. Vaikka palautumisalue on liikkuva CuZnAl-systeemillä, liikkuvuus näyttää rajoitetummalta kuin CuZnSi-systeemillä.

Koska vanhentamattomat CuZnAl-näytteet menettivät muistiominaisuutensa  $100^{\circ}\text{C}$ :een tapahtuneen hitaan kuumennuksen seurauksena, mutta vanhennetut näytteet eivät, on selvää, että vanhennuskäsittely on onnistunut muutoksen palautuvuuden säilyttämisessä korkeammalla lämpötila-alueella.

On otettava huomioon, että kuvissa 3b ja 6b valitut vanhennusajat ja -olosuhteet johtavat tiettyihin seoksiin, joilla on optimiominaisuudet, ja että muut vanhennusajat ja -olosuhteet johtavat erilaisiin seoksiin, joilla on samat tai laajasti samanlaiset optimiominaisuudet. Vanhennetut lejeeringit, jotka ovat alueilla, joita rajoittavat viivat 40, 60 ja 80 kuvassa 3b ja viiva 20 kuvassa 6b, ovat uusia ja erityisen sopivia tämän keksinnön prosessiin, ja tämä keksintö tarjoaa näin ollen käytettäväksi vanhennettuja lejeerinkejä, vanhennettuna mieluummin yllä kuvatulla tavalla uusina lejeerinkeinä. Vanhentamattomat lejeeringit, joita rajoittavat numeroilla 60 ja 80 merkityt viivat kuvassa 3a ja viivat 20, 40 ja 60 kuvassa 6a, ovat myös uusia ja näin ollen tämä keksintö tarjoaa käytettäväksi tällaisia lejeerinkejä uusina seoksina.

Tämän esimerkin tarkoituksena on esittää, kuinka optimiseos voidaan valita, kun on annettu haluttu ominaisuuksien sarja. Seuraavat esimerkit esittävät, kuinka ominaisuuksia voidaan muuttaa palautumisalueen liikkumisen optimoimiseksi lukkoonlyödyn lejeerinkikoostumuksen tapauksessa. Esimerkiksi esimerkin 1 optimialue saattaa antaa liian alhaisen venyvyyden tai liian pienen sähköjohtavuuden erikoissovellutuksiin.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä käytettiin lejeeringiä, joka sisälsi painosta 64,5 % kuparia, 34,5 % sinkkiä ja 1 % piitä. Sen perus  $A_s$  oli n. 15-25°C ja normaalisti n. 75 % mistä tahansa lämpöpalautuvuudesta oli tapahtunut 75°C:een mennessä. Näytettä lämpökäsiteltiin ja jäädytettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ja vanhennettiin n. 5 minuuttia ympäristön lämpötilassa. Se jäädytettiin sitten  $M_f$ -pisteen alapuolelle martensiittiseen tilaan, kuumennettiin sitten nopeudella 0,75 - 10°C/min 75°C:een ja jäädytettiin sitten -50°C:een (so. alle sen  $M_f$ -pisteen, joka oli n. -20°C). Näytettä deformoitiin sitten 8 %:n venymän aikaansaamiseksi -50°C:ssa. Suunnilleen puolet deformatiovenymästä palautui lämmitettäessä  $A_f$ -pisteen yläpuolelle. Palautuminen oli 4 %, n. 0,8 %:n tapahtuessa 75°C:n alapuolella ja 3,2 %:n sen yläpuolella.

Esimerkit 3-6

Näytteitä samasta lejeeringistä, jota käytettiin esimerkissä 2, lämpökäsiteltiin ja jäädytettiin 20°C:een ja vanhennettiin 2 päivää 50°C:ssa. Ne jäädytettiin sitten -50°C:een ja deformoitiin. Näytteet lämmitettiin sitten 75°C:een samalla hitaalla nopeudella kuin esimerkissä 2 ja jäädytettiin jälleen 20°C:een. Eri näytteitä varastoitettiin sitten eri aikoja ja lämmitettiin nopeudella 50-200°C/min (so. nopeasti) palautumisen aikaansaamiseksi.

Esimerkki n:o	Venymä	Palautuma lämmitettäessä hitaasti 75°C:een	Varastointiaika 20°C:ssa	$A_s$ °C	Palautuma lämmitettäessä nopeasti 75°C:een	Kokonaispalautuma nopeasti kuumennettaessa %
3	7,40	0,95	5 min	85	0	5,30
4	6,80	1,20	90 min	86	0	4,40
5	7,65	1,60	16 h	85	0	4,30
6	7,30	1,60	168 h	86	0	3,60

Esimerkeistä 2-6 voidaan nähdä että lejeeringit voidaan deformoida joko ennen tai jälkeen hitaan kuumennuksen.

Esimerkki 7

Kolme näytettä lejeeringistä, jonka  $M_s$  oli -40°C (63,7 % kuparia, 35,3 % sinkkiä, 1 % piitä) jäädytettiin 85°C:sta +20°C:ssa olevaan veteen ja siirrettiin -70°C:ssa olevaan alkoholiin; kaikki näytteet olivat martensiittisiä tässä vaiheessa. Kahteen näytteeseen oli täl-

löin pantu alulle 5 %:n deformaatio. Yhtä deformatonta näytettä lämmitettiin nopeudella  $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$  (hidas lämmitys), toista deformatiota näytettä lämmitettiin nopeudella  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (nopea lämmitys). Deformatiomattomassa näytteessä, jota lämmitettiin hitaasti, muutos tapahtui välillä  $-46 - -32^{\circ}\text{C}$ . Hitaasti lämmitetyssä deformatoidussa näytteessä muutos ei alkanut ennen kuin  $+30^{\circ}\text{C}$ :ssa. Tässä vaiheessa sitä lämmitettiin nopeasti, 3,7 % deformaatiosta palautui välittömästi; kaikki 5 % oli palautunut  $80^{\circ}\text{C}$ :een mennessä. Deformatoidussa näytteessä, jota lämmitettiin nopeasti  $-70^{\circ}\text{C}$ :sta, palautuminen alkoi n.  $-46^{\circ}\text{C}$ :ssa ja kaikki deformaatio oli palautunut  $-10^{\circ}\text{C}$ :een mennessä. Näin ollen sekä deformatio että lämmitysnopeus vaikuttavat  $A_s$ -pisteeseen.

#### Esimerkki 8

Käytettiin kupari-sinkkilejeerinkiä, joka sisälsi 1 % piitä ja jonka perus- $M_s$  oli  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $A_s$   $-10^{\circ}\text{C}$  ja  $A_f$   $+12^{\circ}\text{C}$ .

Näyte jäädytettiin  $850^{\circ}\text{C}$ :sta  $20^{\circ}\text{C}$ :ssa olevaan veteen ja siirrettiin sitten  $-40^{\circ}\text{C}$ :ssa olevaan alkoholiin ja deformatiitiin 4 %. Näyte lämmitettiin sitten hitaasti  $+40^{\circ}\text{C}$ :een, jolloin palautumista ei tapahtunut. Näyte jäädytettiin sitten uudestaan  $-40^{\circ}\text{C}$ :een ja lämmitettiin uudestaan nopeasti  $+40^{\circ}\text{C}$ :een. Mitään deformaation palautumista ei tapahtunut lämmitettäessä nopeasti uudelleen. Palautumisen aikaansaamiseksi näyte lämmitettiin  $+40^{\circ}\text{C}$ :n yläpuolelle.

Palautumisen jälkeen näyte jäädytettiin jälleen  $-40^{\circ}\text{C}$ :een, deformatiitiin ja lämmitettiin nopeasti. Palautuminen oli mennyt loppuun  $20^{\circ}\text{C}$ :een mennessä käyttäytymisen ollessa yhdenmukainen alkuperäisen  $A_f$ -lämpötilan  $12^{\circ}\text{C}$ :n kanssa.

#### Esimerkki 9

Kuusitoista näytettä, joissa oli 80,8 paino-% Cu, 10,5 paino-% Al ja 8,7 paino-%  $M_n$ , muutettiin betamuotoon  $800^{\circ}\text{C}$ :ssa tai  $900^{\circ}\text{C}$ :ssa 3 minuutin tai 6 minuutin ajan ja jäädytettiin sitten huoneenlämpötilassa olevaan veteen. Puolta näytteistä vanhennettiin 10 minuuttia  $100^{\circ}\text{C}$ :ssa, toisia ei vanhennettu. Kaikkia näytteitä deformatiitiin taivuttamalla  $-79^{\circ}\text{C}$ :ssa 6 %:n ulkokuidun venymän aikaansaamiseksi, minkä jälkeen rasitus irrotettiin. Puolet näytteistä lämmitettiin  $100^{\circ}\text{C}$ :een nopeudella  $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , jäädytettiin huoneenlämpötilaan ja kuumennettiin nopeasti  $200^{\circ}\text{C}$ :een. Toinen puoli lämmitettiin nopeasti  $100^{\circ}\text{C}$ :een, jäädytettiin huoneenlämpötilaan ja lämmitettiin sitten

nopeasti 200°C:een. Nopean lämmityksen nopeus oli suurempi kuin 100°C/min. Sen venymän analyysi, joka palautui nopean 200°C:een tapahtuneen lämmityksen aikana säädettyjen muuttujien suhteen osoitti, että terminen esikäsitteily nosti merkittävästi yli 100°C:ssa tapahtuvan palautumisen määrää. Tälle nimenomaiselle lejeeringille tilastollinen analyysi osoitti, että vanhennuksella ei ollut mitään vaikutusta.

Keskimääräiset vaikutukset:

Palautuneen venymän prosenttimäärä yli 100°C:ssa

Nopeasti lämmitettynä 0,39 %

Esikäsiteltyinä 1,89 %

Koe toistettiin lejeeringillä, joka sisälsi 80,49 paino-% Cu, 10,5 paino-% Al ja 9,01 paino-% Mn. Sen venymän analyysin, joka palautui nopean 200°C:een tapahtuneen lämmityksen aikana säädettyjen muuttujien suhteen, osoitti merkittävyttä vanhennukselle vanhentamatonta vastaan ja ei-esikäsitteilylle esikäsiteltyä vastaan.

Keskimääräiset vaikutukset:

Palautuneen venymän prosenttimäärä yli 100°C:ssa

Vanhentamatta 1,00. Nopeasti lämmitettynä 0,15. Vanhennettuna 0,36.

Esikäsiteltyinä 1,21.

#### Esimerkki 10

Näytteitä lejeeringistä, joka sisälsi 79,2 paino-% Cu, 10,0 paino-% Al ja 10,8 paino-% Mn, muutettiin betamuotoon 550°C:ssa 5 minuutin ajan ja jäädytettiin 20°C:ssa olevaan veteen. Tämän käsittelyn tuloksena lejeeringin  $M_s$  oli -20°C. Näytteitä joko vanhennettiin 5 minuuttia tai 1 tunti 50°C:ssa ja jäädytettiin sitten -30°C:een tai jäädytettiin -30°C:een välittömästi vesijäädytyksen jälkeen ilman vanhennusta. Kaikkia näytteitä deformatiin 4 %:n vedolla -30°C:ssa ja rasitus irrotettiin.

Puolet näytteistä lämmitettiin välittömästi hyvin suurella nopeudella upottamalla 20, 40, 100 ja 200°C:ssa oleviin nesteisiin. Kunkin upotuksen seurauksena palautuneen venymän lisäysmäärä merkittiin muistiin.

Jäljelle jääneet näytteet lämmitettiin aluksi hitaasti nopeudella

6°C/min 40°C:een, minkä jälkeen ne jäähdytettiin -30°C:een ja lämmitettiin nopeasti kuten näytteiden ensimmäisen sarjan yhteydessä. Tulokset esitetään alla olevassa taulukossa.

Taulukko I

Tulos	Venymä %	Vanhennus lämpötila (°C)	Vanhennus- aika	Lämmitys- nopeus	Palautuma 40°C:een mennessä (venymä-%)	Palautuma 40°C:n ylä- puolella (venymä- %)
1.	3,8		vanhentamaton	Vain nopea 6°C/min 40°C:een uudelleen jäähdytys	1,4 0	2,1 -
2.	3,3		vanhentamaton	nopea lämmitys	0,3	
3.	3,2	50°C	5 min	Vain nopea	3,1	0
4.	3,7	50°C	5 min	6°C/min 40°C:een uudelleen jäähdytys ja nopea lämmitys	0,3	-
5.	3,6	50°C	1 h	Vain nopea 6°C/min 40°C:een uudelleen jäähdytys	3,35 2,5	0 -
6.	3,4	50°C	1 h	ja nopea lämmitys	0,3	0,1

Tarkastelkaamme ensin niitä näytteitä, joita lämmitettiin nopeasti välittömästi deformaation jälkeen, palautuminen oli täydellinen 40°C:een mennessä näytteillä, joita vanhennettiin 5 min ja 1 h, mutta suurin osa palautumisesta tapahtui 40°C:n yläpuolella vanhentamattomalla näytteellä. Näytteillä, joita aluksi kuumennettiin nopeudella 6°C/min 40°C:een, palautumista ei tapahtunut lainkaan 40°C:een mennessä tällä ensimmäisellä lämmitysjaksoilla vanhentamattomilla näytteillä eikä niillä, joita vanhennettiin 5 min 50°C:ssa. Kuitenkin uudelleenjäähdytyksen ja jälleen nopean lämmityksen jälkeen suurin osa palautumisesta tapahtui 40°C:n yläpuolella. Näyte, jota vanhennettiin 1 h 50°C:ssa, osoitti lähes täydellistä palautumista ensimmäisellä lämmitysjaksoilla nopeudella 6°C/min 40°C:een.

Nämä havainnot osoittavat, että vanhennus laskee  $A_s$ -lämpötilaa, sillä vanhentamattomilla näytteillä tapahtui merkittävää palautumista 40°C:n yläpuolella ilman esikäsitelyä (vertaa tuloksia 1, 3 ja 5). Kuitenkin sen lämmössä palautuvan venymän määrä, joka saadaan, kun näytettä esikäsitellään termisesti, paranee vanhentamalla (vertaa tuloksia 2 ja 4). Vanhennus vaikuttaa myös siihen hitaan lämmityk-

sen nopeuteen, joka on tarpeen termiselle esikäsitteilylle. Näytteelle, jota oli vanhennettu vain 5 min  $50^{\circ}\text{C}$ :ssa,  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$  oli "hidas" lämmitysnopeus, koska vain vähän palautumista tapahtui ennen  $40^{\circ}\text{C}$  (kts. tulos 4). Kuitenkin kun kyse oli näytteestä, jota oli vanhennettu 1 h  $50^{\circ}\text{C}$ :ssa, lämmitysnopeus  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sopii suureksi lämmitysnopeudeksi, koska suurin osa lämmössä palautuvasta venymästä palautui esikäsitteily-yrityksen aikana. Näiden tulosten yhteisvaikutus on osoittanut, että annetulla lejeeringillä saattaa olla optimivanhennuskäsitteily, mutta kuitenkin vain yksi, joka on alaan perehtyneiden helposti määrättävissä, ennen termistä esikäsitteilyä.

Yllä olevissa kuvauksissa paino on pantu muotomuistille ja yksinkertaiselle palautumiselle. Muita muunnoksia, joita tämä keksintö tekee mahdolliseksi, ovat sellaiset tekniikat kuin nopea lämmitys osittaisen palautumisen aikaansaamiseksi, jota seuraa hidas lämmitys korotetun palautumisalueen järjestämiseksi, jota seuraa jäädytys matalan lämpötilan rakennealueelle ja sen jälkeen uudelleendeformointi. Tämä antaa tuotteen, joka nopeasti lämmitettäessä palautuu kahdessa vaiheessa, toisen ollessa palautumisen alkamisen tavallisella alueella nopeasti lämmitettäessä ja toisen alkaessa korotetulla palautumisalueella. Tätä tekniikkaa voidaan soveltaa useita kertoja peräkkäisine hitaine lämmitysvaiheineen, jolloin saadaan useita palautumisalueita. Samalla tavoin resistiivisyys voidaan saada vaihtelevaan askeleittain lämmitettäessä.

Keksintöä voidaan käyttää tekniikkana matalan lämpötilan rakennealueen ulottamiseksi korkeampiin lämpötiloihin. Tämä voi tuottaa lejeerinkkejä, joilla on suuri väsymiskestoisuus n. 10 %:n venymille, hyvät vaimennusominaisuudet, epätavallinen väri tai jokin muu ominaisuus, joka seuraa matalan lämpötilan rakennetta.

Patenttivaatimukset

1. Lämmössä palautuva tuote, joka on metallista ainetta, joka kykenee läpikäymään reversiibelin muutoksen martensiittisen ja austeniittisen olotilan välillä, t u n n e t t u siitä, että metallisella aineella on laajennettu  $M_s/A_s$  -hystereesisilmukka, jolloin sen  $A_s$  on korkeampi kuin sen normaali  $A_s$  aineelle, jolla on sama kokoomus.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että se on varastostabiili 23<sup>o</sup>C:ssa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että metallisen aineen  $M_s$  on alempi kuin huoneen lämpötila.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että metallinen aine on kupari/sinkkilejeerinki.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että lejeerinki sisältää myös alumiinia, mangaania, piitä tai tinaa.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että metallinen aine on kupari/alumiinilejeerinki.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että lejeerinki sisältää myös mangaania, piitä, tinaa tai sinkkiä.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että se on muodostettu lejeeringistä, jonka kokoomus on numerolla 20 merkityn ansiolukukorkeuskäyrän sisäpuolella josakin kuvassa 3a, 3b, 6a, 6b tai 6c.
9. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen tuotteen valmistamiseksi, jossa austeniittisen ja martensiittisen olotilan välillä reversiibelisti muuttuvasta metallisesta aineesta valmistetun lämmössä palautuvan tuotteen lämpöpalautumislämpötilaa korotetaan, t u n n e t t u siitä, että metallisen aineen normaali  $A_s$  kohotetaan korotettuun arvoon  $A_{se}$  lämmittämällä tuotetta hitaasti lämpötilasta, jossa metallinen aine on martensiittisessä olotilassa,

aineen normaalin  $A_s$  yläpuolella olevaan lämpötilaan, minkä jälkeen hidas lämmitys keskeytetään, ja tuote tehdään lämmössä palautuvaksi ennen hidasta lämmitystä tai sen jälkeen deformaamalla metallinen tuote sen ollessa martensiittisessä olotilassa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hidas lämmitys keskeytetään jäädyttämällä lämpötilaan, joka on  $A_{se}$ :n alapuolella.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hidas lämmitys keskeytetään nopealla lämmityksellä.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 9-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuote deformoidaan ennen hidasta lämmitystä.

13. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuote jäädytetään lämpötilaan, joka on  $A_{se}$ :n alapuolella ja deformoidaan sen jälkeen.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 9-13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotetta pidetään lämpötilassa, joka on  $M_s$ -lämpötilan yläpuolella sen ollessa austeniittisessä olotilassa, riittävän ajan palautuvuuden menetyksen pienentämiseksi martensiittisen ja austeniittisen olotilan välillä, joka muutoin olisi tapahtunut, ennen kuin metallinen tuote muutetaan martensiittiseen olotilaansa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennen kiinnipitovaihetta lämmitetään tuote olennaisesti huoneen lämpötilan yläpuolella olevaan lämpötilaan ja jäädytetään sen jälkeen upottamalla.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotetta jäädytetään upottamalla lämpötilassa, jossa metallinen aine on kokonaan austeniittisessä olotilassa.

Patentkrav

1. Värmeåterhämtbar produkt bestående av metalliskt material som förmår genomgå en reversibel omvandling mellan ett martensitiskt och austenitiskt tillstånd, k ä n n e t e c k n a d av att det metalliska materialet har en utvidgad  $M_a/A_s$  - hysteresiskurva, varvid dess  $A_s$  är högre än dess normala  $A_s$  för ett material med samma komposition.
2. Produkt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den är lagringsstabil vid 23°C.
3. Produkt enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att det metalliska materialets  $M_s$  ligger under rumstemperatur.
4. Produkt enligt något av kraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d av att det metalliska materialet är en koppar/zinklegering.
5. Produkt enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a d av att legeringen även innehåller aluminium, mangan, kisel eller tenn.
6. Produkt enligt något av kraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d av att det metalliska materialet är en koppar/aluminiumlegering.
7. Produkt enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a d av att legeringen även innehåller mangan, kisel, tenn eller zink.
8. Produkt enligt något av kraven 1-7, k ä n n e t e c k n a d av att den är bildad av en legering, vars sammansättning ligger inom den med 20 markerade kvalitetstals-konturlinjen i någon av figurerna 3a, 3b, 6a, 6b eller 6c.
9. Förfarande för framställning av en produkt enligt krav 1, vid vilket värmeåterhämtningstemperaturen av en värmeåterhämtbar produkt framställd från ett metalliskt material som reversibelt omvandlas mellan ett austenitiskt och martensitiskt tillstånd höjes, k ä n n e t e c k n a t av att det metalliska materialets normala  $A_s$  höjes till ett förhöjt värde  $A_{se}$  genom att uppvärma produkten långsamt från en temperatur, vid vilken det metalliska materialet är i martensitiskt tillstånd, till en temperatur

ovanför det normala  $A_s$  för materialet, varefter den långsamma uppvärmningen avbrytes och produkten göres värmeåterhämtbar före den långsamma uppvärmningen eller därefter genom att deformera den metalliska produkten då denna är i martensitiskt tillstånd.

10. Förfarande enligt krav 9, k ä n n e t e c k n a t av att den långsamma uppvärmningen avbrytes genom avkylning till en temperatur som ligger under  $A_{se}$ .

11. Förfarande enligt krav 9, k ä n n e t e c k n a t av att den långsamma uppvärmningen avbrytes genom en snabb upphettning.

12. Förfarande enligt något av kraven 9-11, k ä n n e t e c k n a t av att produkten deformeras före den långsamma uppvärmningen.

13. Förfarande enligt krav 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a t av att produkten avkyles till en temperatur, som ligger under  $A_{se}$  och deformeras därefter.

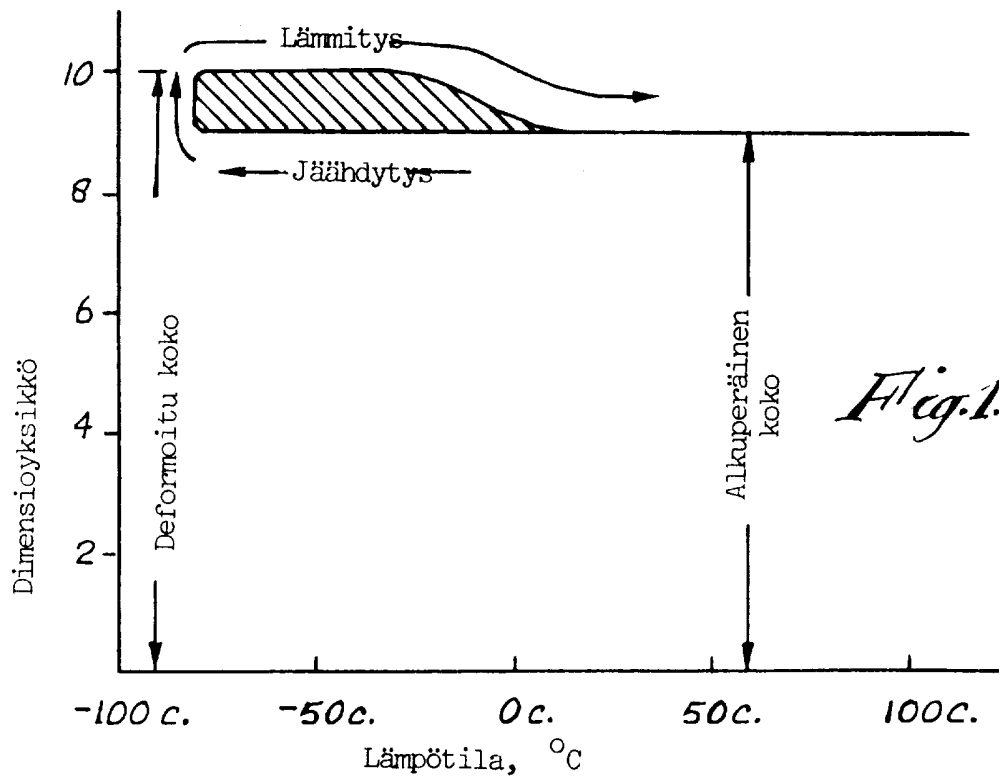
14. Förfarande enligt något av kraven 9-13, k ä n n e t e c k n a t av att produkten hålles vid en temperatur som ligger ovanför  $M_s$ -temperaturen då den är i austenitiskt tillstånd, tillräckligt länge för att minska förlusten av återhämtningen mellan det martensitiska och austenitiska tillståndet som annars skulle ha inträffat, före den metalliska produkten omvandlas till sitt martensitiska tillstånd.

15. Förfarande enligt krav 14, k ä n n e t e c k n a t av att före hållsteget upphettas produkten väsentligen ovanför rumstemperatur och snabbkyles därefter.

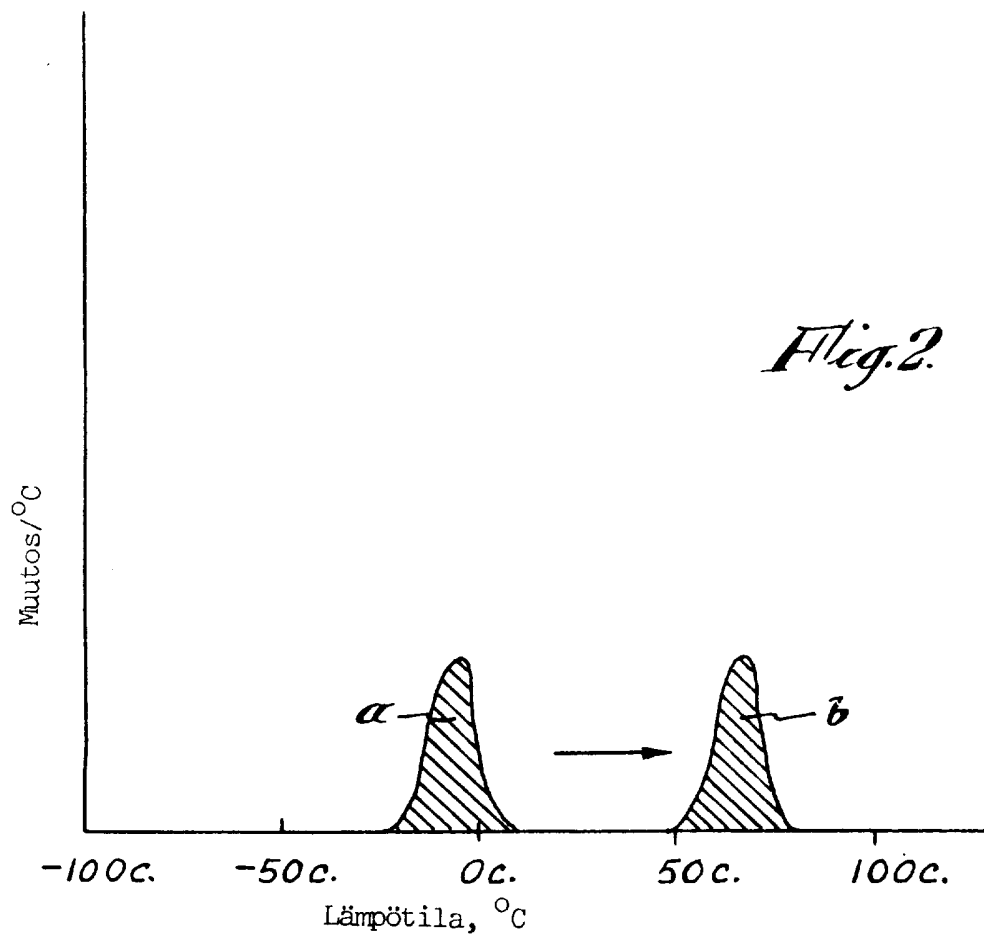
16. Förfarande enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av att produkten snabbkyles till en temperatur vid vilken det metalliska materialet är helt i austenitiskt tillstånd.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 389 690 (C 22 F 1/00).

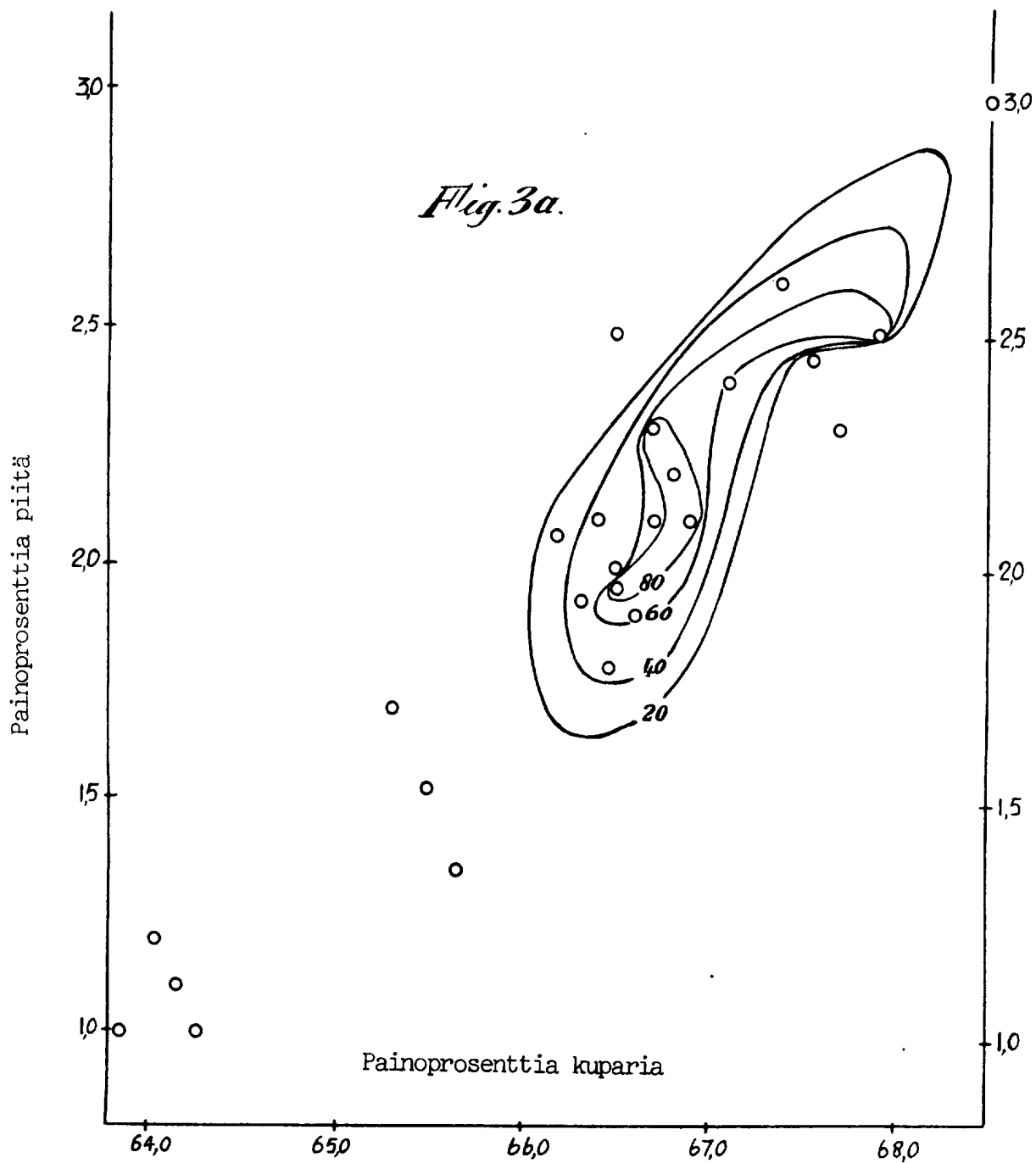


Dimensionaalinen muutos muodonmuistijakson aikana

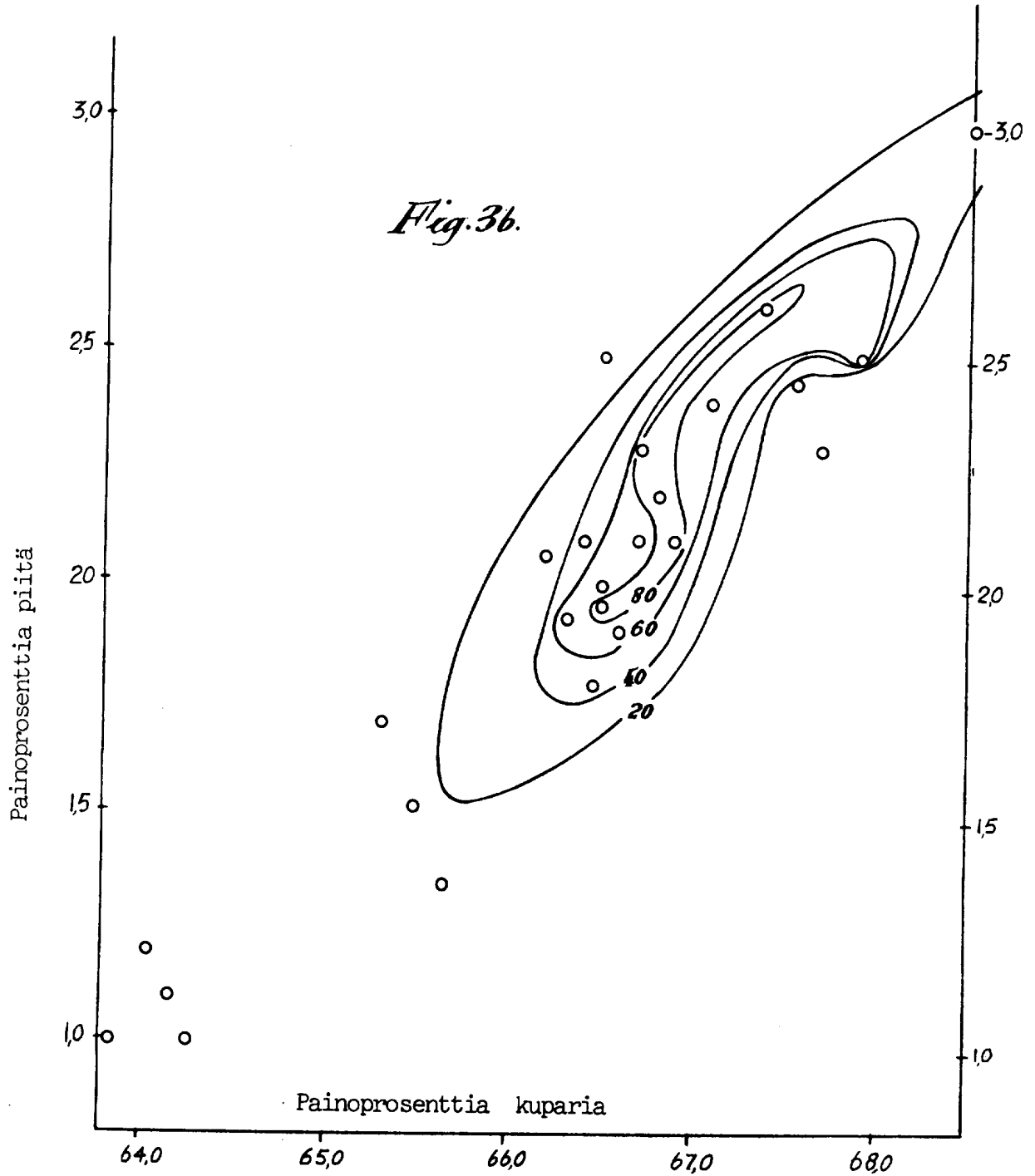


Palautumisalueen siirtyminen korkeampaan lämpötilaan

Kupari-pii-sinkki(lopun)-lejeerinkien koostumus  
ansioluvun funktiona. Vanhentamattomat näytteet.



Kupari-pii-sinkki(lopun)-lejeerinkien koostumus  
ansioluvun funktiona. Vanhennetut näytteet.



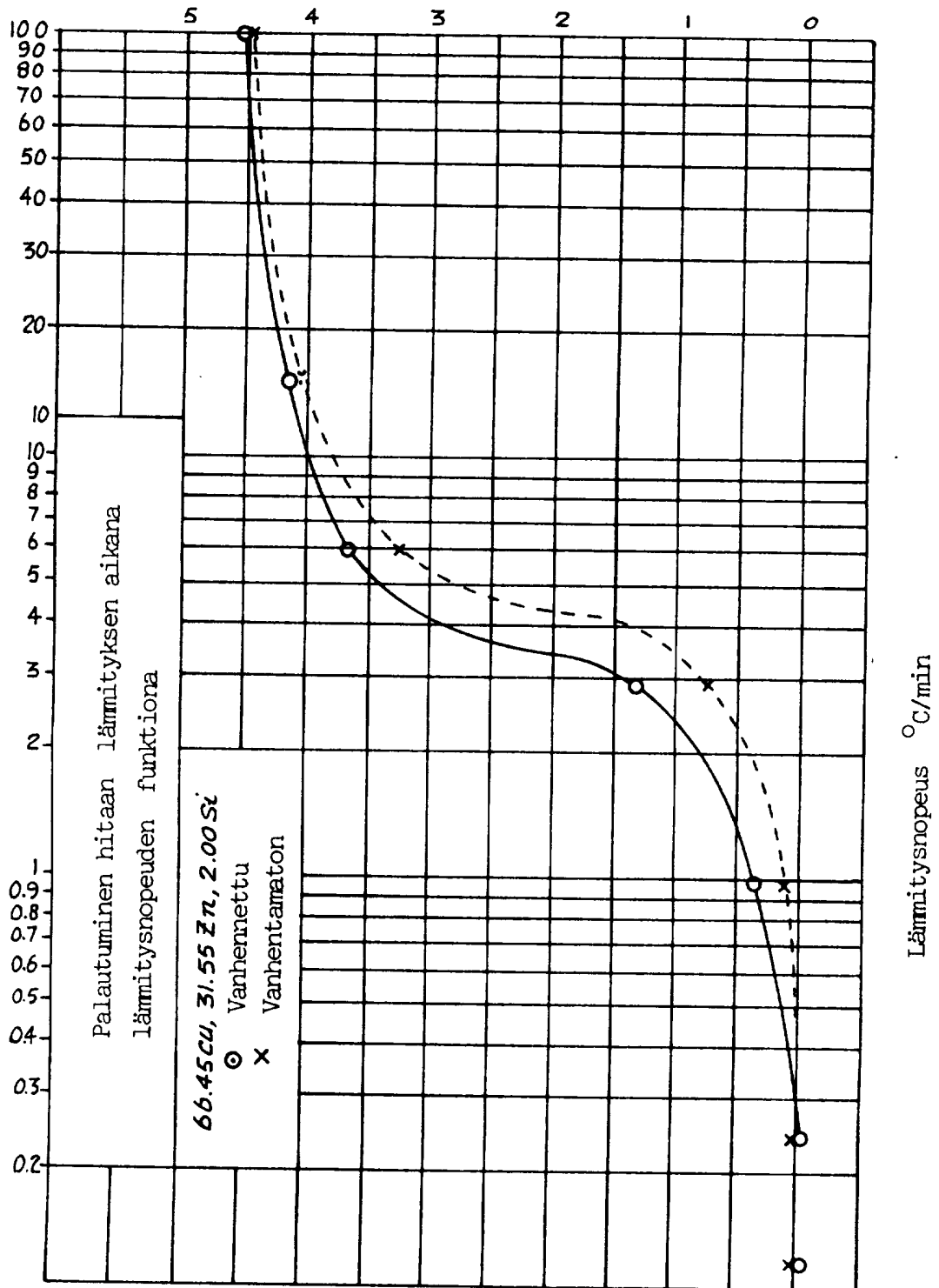
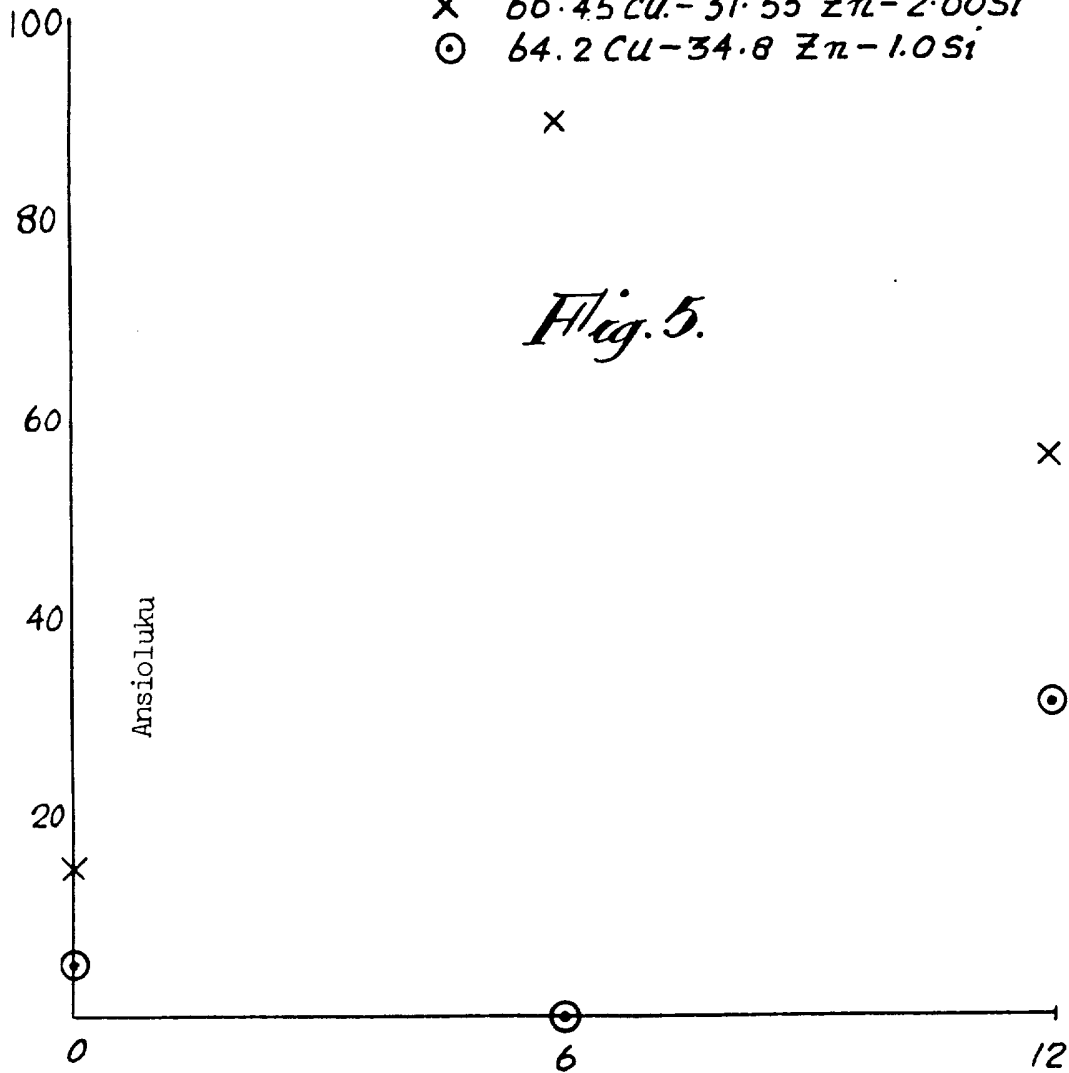


Fig. 4.

X 66.45Cu-31.55Zn-2.00Si  
 O 64.2Cu-34.8Zn-1.0Si



*Fig. 5.*

Toimeenpantu venymä ansioluvun funktiona

