

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		444,851	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO	28 ENE. 1977			
CONCEDIDA					
47	FECHA DE PUBLICIDAD	48	CLASIFICACION INTERNACIONAL	49	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		C21D			
60	TITULO DE LA INVENCION				
	PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA PERDIDA DE REVERSIBILIDAD ENTRE LOS ESTADOS MARTENSITICOS Y AUSTENITICO DE UNA COMPOSICION METALICA.				
70	NOMBRE DEL TITULAR (1)				
	RAYCHEM CORPORATION, entidad norteamericana				
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	300 Constitution Drive, Menlo park, California 94025, EE.UU. de A.				
72	INVENTORES				
	Greville Bertram Brook, Peter Leonard Brooks, Roger Francis Iles.				
73	TITULAR (2)				
74	DEPOSITANTE				
	GOMEZ-ACEBO				

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA PERDIDA DE REVERSIBILIDAD
ENTRE LOS ESTADOS MARTENSITICO Y AUSTENITICO DE UNA COM-
POSICION METALICA.

Solicitante: RAYCHEM CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 300 Constitution Drive, Menlo Park,
California 94025, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con composiciones
metálicas que experimentan una transformación austenítica-
martensítica reversible.

5 Ya se conocen composiciones metálicas, por ejemplo,
aleaciones, que tienen las propiedades de ser capaces de expe-

rimentar transformación reversible desde el estado austenítico al martensítico, pudiendo conformarse algunas de ellas en artículos que son termo-recuperables. Tales aleaciones, por ejemplo, se describen en las patentes USA Nos. 3.012.882; 3.174.851; 3.351.463; 3.567.523; 3.753.700 y 3.759.552, patente belga No. 703.649, y patentes británicas 1.315.652; 1.315.653; 1.346.046 y 1.346.047 a nombre de Fulmer Research Institute, cuyas cuatro patentes se denominan en la presente Memoria "Patentes Fulmer". Las descripciones de todas las patentes mencionadas anteriormente, se incorporan aquí con fines de referencia.

Dichas aleaciones se describen también en la publicación de la NASA SP110, "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), cuyas descripciones se incorporan en ésta memoria con fines de referencia.

Estas y otras aleaciones tienen en comun la característica de experimentar una fuerte transformación, tras enfriamiento, desde un estado de alta temperatura (austenítico) a un estado de baja temperatura (martensítico). Si un artículo fabricado a partir de dicha aleación se deforma cuando se encuentra en su estado martensítico, permanecerá así deformado. Si se calienta para devolverlo a una temperatura a la cual es austenítico, tenderá a retornar a su estado indeformado. La transición de un estado a otro, en cada dirección, tiene lugar en una gama de temperaturas. La temperatura a la cual comienza a formarse martensita tras el enfriamiento, se designa M_s , mientras que la temperatura a la cual se completa este proceso se designa M_f , siendo cada una de

éstas temperaturas las conseguidas a elevadas velocidades de cambio de temperatura de la muestra, por ejemplo 100°C/min., es decir las temperaturas M_s y M_f "básicas". Similarmente, la temperatura del comienzo y final de la transformación a austenita se designan A_s y A_f . Generalmente, M_f es una temperatura inferior a A_s , M_s es una temperatura inferior a A_f . M_s puede ser igual, inferior o superior a A_s , en función de la composición de la aleación y también de la historia termomecánica de la aleación. La transformación de una forma a otra se puede seguir midiendo una de numerosas propiedades físicas del material en adición a la inversión de deformación anteriormente descrita, por ejemplo, su resistividad eléctrica, que muestra una anomalía a medida que tiene lugar las transformaciones. Si se trazan los gráficos de resistividad contra temperatura o deformación contra temperatura, la línea que une los puntos M_s , M_f , A_s , A_f volviendo de nuevo a M_s , forma el denominado ciclo de histeresis. Para muchos materiales, M_s y A_s se encuentran aproximadamente a la misma temperatura.

Una aleación particularmente útil, que posee recuperabilidad térmica o memoria de forma, es el compuesto intermetálico TiNi de la patente USA No. 3.174.851. La temperatura a la cual los objetos deformados de las aleaciones vuelven a su forma original, depende de la composición de la aleación, como se describe en la patente británica No. 1.202.404 y patente USA No. 3.753.700, por ejemplo puede hacerse que la recuperación de la forma original ocurra por debajo, en o por encima de la temperatura ambiente.

En ciertas aplicaciones comerciales que utilizan aleaciones termo-recuperables, es deseable que A_s se en-

cuentre a una temperatura superior a M_s , por la siguiente razón. Muchos artículos contruidos de las aleaciones, son proporcionados a los usuarios en un estado deformado y, por lo tanto, en estado martensítico. Por ejemplo, los accesorios para componentes hidráulicos, como se describe en las Patentes británicas Nos. 1.327.441 y 1.327.442, cuyas descripciones se incorporan aquí con fines de referencia, se venden en estado deformado (es decir, expandido). El usuario coloca el accesorio expandido sobre los componentes (por ejemplo, los terminales de líneas de conductos hidráulicos) a unir y eleva la temperatura del accesorio. A medida que su temperatura alcanza la gama de transformación austenítica, el accesorio retorna, o intenta retornar, a su configuración original y se contrae sobre los componentes a unir. Debido a que es necesario que el accesorio permanezca en su estado austenítico durante el empleo (por ejemplo para evitar la relajación tensional durante la transformación martensítica y debido a que las propiedades mecánicas de la austenita son superiores), la M_s del material se elige para que esté por debajo de cualquier temperatura que se pueda alcanzar posiblemente en servicio, de modo que durante el servicio el material permanezca, en todo momento, en estado austenítico. Por esta razón, después de la deformación se ha mantenido, por ejemplo, en nitrógeno líquido, hasta su utilización. Sin embargo, si la A_s que, como anteriormente se ha indicado, representa la temperatura que marca el comienzo de una transición sigmoidal continua, tal y como se traza en un gráfico de deformación contra temperatura, de toda la martensita capaz de transformarse en austenita, al estado austenítico, pudiera elevarse solo temporalmente, por ejemplo, durante un ciclo de calentamiento, sin una subida correspondiente en la M_s , entonces el accesorio expandido se podría

mantener a una temperatura superior y más conveniente.

5 En nuestra solicitud copendiente presentada en esta misma fecha, se describe un método por el cual la A_s de ciertas composiciones metálicas se puede elevar durante un ciclo de calentamiento. Este método comprende en primer lugar rebajar la temperatura de la composición desde aquella a la cual existe en estado austenítico a una temperatura por debajo de su temperatura M_s . A continuación, la composición se calienta a una temperatura a la cual existiría normalmente en su totalidad en estado austenítico, es decir por encima de la temperatura A_s . Sin embargo, la transformación desde martensita a austenita no ocurre si la velocidad de calentamiento seleccionada es una velocidad "lenta", tal y como se define en la solicitud copendiente. Basta decir que depende de la composición metálica, pero puede ser determinada fácilmente por cualquier persona experta en la técnica que lea dicha solicitud.

10

15

Si la composición se enfría después de completarse el lento calentamiento y se recalienta a continuación a una velocidad rápida, no comienza a experimentar una transformación martensítica-austenítica hasta que se alcanza la temperatura aproximada a la cual se termina el calentamiento lento. Más importante aún, si se produce un artículo a partir de la composición y se deforma mientras se encuentra en estado martensítico, antes o después de terminarse el calentamiento lento, no comenzará a experimentar recuperación hacia la forma en la cual existía en estado austenítico, hasta que se alcance aproximadamente la temperatura a la cual se suspende el calentamiento lento. Este método es denominado como "preacondicionamiento térmico".

20

25

30

En la solicitud USA copendiente No. 550.555, presentada el 18 de febrero de 1.975, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia, se describe otro método por el cual se puede elevar la temperatura A_s de composiciones metálicas. Dicho método comprende mantener la composición en una configuración deformada a una temperatura por encima de su gama A_s-A_f normal durante un tiempo suficiente para causar la retención de una porción de la deformación cuando se elimina la coacción. La cantidad de deformación retenida es una función de la temperatura a la cual se mantiene la composición y de la duración de la etapa de mantenimiento.

La composición puede deformarse mientras se encuentra en estado austenítico. Normalmente, sin embargo, esto requiere grandes esfuerzos. En consecuencia, es preferible deformar la composición mientras se encuentra en un estado más trabajable que el que se presenta cerca, dentro o por debajo de la gama M_s-M_f y elevar entonces su temperatura mientras está coaccionado a la temperatura de mantenimiento deseada.

Por analogía al "preacondicionamiento térmico", este método se denomina "preacondicionamiento mecánico". Un artículo preacondicionado de este modo, cuando se calienta a una velocidad rápida, recuperará una porción de la deformación retenida.

Como resultado de estos descubrimientos, es posible preparar artículos termo-recuperables que tienen una elevada temperatura A_s . Sin embargo, frecuentemente, las composiciones metálicas que han sido transformadas al estado martensítico exhiben una cierta tendencia a perder la totalidad o una porción de su capacidad para volver al estado auste-

nítico cuando se calientan a través de la gama $A_s - A_f$. En otros casos, las composiciones metálicas no responden favorablemente a cualquiera de los procedimientos de preacondicionamiento térmico o mecánico para elevar la temperatura A_s .
5 Evidentemente, sería de gran valor disponer de un método para inhibir la pérdida de estas propiedades deseables.

La presente invención proporciona también, consecuentemente, un método por el cual se inhibe la pérdida de reversibilidad martensita-austenita en composiciones metálicas, al mismo tiempo que las composiciones metálicas pueden hacerse más sensibles a los métodos para impartir una elevada temperatura A_s .
10

La presente invención proporciona además un método para inhibir la pérdida de reversibilidad entre los estados martensítico y austenítico en una composición metálica, que comprende mantener la composición a una temperatura superior a la M_s mientras se encuentra en estado austenítico, durante un tiempo suficiente para reducir la pérdida a temperatura ambiente.
15

Un resultado adicional del método consiste en una capacidad mejorada para ser preacondicionado. El periodo de mantenimiento necesario para conseguir estos objetivos, es función de la composición y temperatura de mantenimiento. Normalmente, el periodo de mantenimiento requerido disminuye a medida que incrementa la temperatura. El método de la invención puede ser considerado como un "envejecimiento" y las composiciones así tratadas como "envejecidas".
20
25

La presente invención proporciona también aleaciones que han sido envejecidas. Dichas aleaciones son más adecuadas para hacerse termo-recuperables.
30

La presente invención proporciona un método para inhibir la pérdida de reversibilidad entre los estados martensítico y austenítico en aquellas composiciones metálicas capaces de experimentar transformaciones reversibles entre el estado martensítico y el austenítico, con cambios de temperaturas. Cuando las composiciones metálicas se someten al procedimiento de esta invención, se mejora su pseudo-elasticidad, es decir su capacidad para transformarse desde el estado austenítico al martensítico con deformación concurrente cuando se somete a tensión y para invertirse al estado austenítico y recuperar su forma original.

La pérdida de reversibilidad anteriormente indicada se manifiesta por sí misma por diversos modos. En ciertos casos, una muestra de una composición metálica que ha sido enfriada por debajo de M_f deja de invertirse completamente o parcialmente al estado austenítico cuando se deja calentar a través de su gama A_s - A_f normal. En consecuencia, cualquier deformación que haya sido impartida a la muestra, mientras se encuentra en estado martensítico, puede no ser recuperada, al menos en parte, cuando la muestra se calienta bajo condiciones en donde podría esperarse la recuperación.

En otros casos, cuando incluso la composición puede experimentar una transformación reversible a austenita después de la conversión a martensita seguido por rápido calentamiento, la composición no puede responder al preacondicionamiento térmico mecánico cuando se llevan a cabo intentos para elevar su A_s debido a que se pierde la reversibilidad en el proceso de preacondicionamiento.

En adición, la invención proporciona también un método para mejorar la respuesta de ciertas aleaciones al

preacondicionamiento mecánico o térmico (es decir, incrementando la cantidad de recuperación de calor elevada) controlando cuidadosamente el envejecimiento para que se encuentre dentro de ciertos límites de tiempo y temperatura, incluso
5 aunque la recuperación total puede así reducirse. Las condiciones óptimas de envejecimiento pueden ser encontradas por simple experimentación, según conocerán los expertos en la técnica. Basta decir que en estas composiciones, como se muestra en los presentes compuestos, un tiempo de envejecimiento
10 demasiado corto o una temperatura demasiado baja pueden proporcionar una reversibilidad útil insuficiente como anteriormente se ha mencionado y un tiempo de envejecimiento demasiado largo o una temperatura demasiado alta pueden proporcionar una reversibilidad elevada, insuficientemente útil, incluso
15 aunque se mejore, en este último caso, la reversibilidad global.

El método de esta invención es aplicable generalmente a una amplia variedad de composiciones metálicas que experimentan transformaciones reversibles austenita-martensita. Es particularmente adecuado para composiciones metálicas
20 que son aleaciones y, más particularmente, para aleaciones que forman compuestos electrónicos. Compuestos electrónicos preferidos son aquellos correspondientes a la designación Hume-Rothery para fases cúbicas centradas en el cuerpo estructuralmente análogas (por ejemplo beta-latón) o compuestos
25 electrónicos que tienen relaciones de aproximadamente tres electrones de valencia a dos átomos. Véase A.S.M. Metals Handbook, Vol. 1, 8ª Ed. (1961) en p.4.

Entre las aleaciones adecuadas se pueden incluir las aleaciones en fase beta, por ejemplo las tipificadas
30

por las aleaciones de cobre-zinc y cobre-aluminio que forman aleaciones beta del tipo cúbico centrado en el cuerpo asociadas con beta-latón. Entre estas se encuentran las aleaciones de cobre y zinc o cobre y aluminio en donde el zinc y el aluminio se pueden reemplazar al menos parcialmente entre sí y en donde pueden ser reemplazados parcialmente, asimismo, por otros elementos de aleación, por ejemplo, silicio, estaño, manganeso o mezclas de los anteriores. Aleaciones dentro de esta descripción se indican detalladamente en las solicitudes copendientes. Las aleaciones preferidas incluyen aquellas producidas a partir de aproximadamente 60-85 % en peso de cobre con diversas cantidades de zinc y/o aluminio en combinación con silicio, manganeso o mezclas de éstos, por ejemplo, aleaciones que tienen de 0 a 40 % en peso aproximadamente de zinc, 0 a 5 % en peso aproximadamente de silicio, 0 a 14 % en peso aproximadamente de aluminio y 0 a 15 % en peso aproximadamente de manganeso y que forman estructuras del tipo cúbico centrado en el cuerpo. Pueden emplearse aleaciones ternarias y cuaternarias de cobre. En los ejemplos, se indica con mayor detalle un número de aleaciones específicas que caen dentro de estos límites. Sin embargo, debe entenderse que el método de esta invención se puede aplicar más allá de los límites de las formas de realización preferidas. Por ejemplo, dentro del alcance de esta invención se encuentra la aplicación del método de la invención a las aleaciones basadas en metales distintos al cobre.

Aleaciones de este tipo se obtienen en fase beta mediante métodos bien conocidos en la técnica. Normalmente, la fase beta se obtiene enfriando rápidamente la aleación desde una temperatura elevada a la cual existe en una parte

sustancial como fase beta estable hasta una temperatura a la cual existirá como una fase beta metastable. Si la velocidad de enfriamiento es demasiado lenta, se pueden formar cantidades extensivas de una segunda fase que no experimentará la transformación austenita-martensita reversible. Son embargo, una aleación que se encuentra al menos sustancialmente en fase beta, por ejemplo en más de un 70 % beta, puede poseer todavía, en un grado sustancial, las mismas propiedades útiles que la estructura en fase beta pura.

Como anteriormente se ha indicado, el método de esta invención comprende mantener la composición metálica a una temperatura a la cual existe en estado austenítico durante un tiempo suficiente para inhibir la pérdida de por lo menos una porción de la reversibilidad entre martensita y austenita. El beneficio más aparente de este método consiste en que proporciona composiciones que, cuando se deforman desde un estado termo-estable a un estado termo-inestable, recupera una gran porción de la deformación original.

El tiempo requerido para inhibir la pérdida de reversibilidad puede variar según la composición y temperatura de mantenimiento. Debido a que la respuesta al proceso de envejecimiento se ve afectada por estas variables, no es posible especificar límites precisos sobre el tiempo y temperatura necesarios para conseguir los mejores resultados con cada composición. No obstante, las condiciones óptimas pueden ser determinadas fácilmente por los expertos en la técnica.

En el caso de aleaciones en fase beta, la temperatura de envejecimiento debe ser una a la cual no exista una transformación significativa de fase beta a una fase que no experimente transformaciones reversibles austenita-marten-

sita.

Para las aleaciones en fase beta de cobre tales como las descritas anteriormente, conteniendo diversas cantidades de zinc, aluminio, silicio, manganeso y sus combinaciones, son normalmente adecuadas aquellas que tienen una M_s por debajo de la temperatura ambiente, envejeciendo a una temperatura de 50 a 125°C aproximadamente durante un tiempo que oscila entre 5 minutos y 3-4 horas aproximadamente. El envejecimiento a temperaturas mayores o menores o durante tiempos más largos o más cortos, puede resultar beneficioso normalmente. Para otras composiciones, el tiempo y temperatura pueden variar pero los resultados óptimos se determinan fácilmente comparando la cantidad de inversión entre martensita y austenita que se presenta en muestras representativas, por ejemplo midiendo la cantidad de deformación recuperada como resultado del rápido calentamiento de una muestra.

Podrá apreciarse que el envejecimiento no necesita ser efectuado a una temperatura sola, sino que la temperatura se puede cambiar una o más veces o puede variarse continuamente durante el periodo de envejecimiento.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1

Se efectúa una serie de experimentos que comparan la respuesta de varias composiciones en los sistemas Cu-Zn-Si y Cu-Zn-Al al proceso de envejecimiento de esta invención y el efecto sobre el preacondicionamiento térmico. Se moldean muestras de aleación a partir de fusiones que tienen diferentes relaciones de cobre, zinc y silicio o aluminio. Los artículos moldeados se laminan en caliente para formar bandas y se cortan en muestras de aproximadamente 37 mm x 3 mm x 0,75

mm. Todas las muestras se calientan hasta que entran en la fase beta en su totalidad, a elevada temperatura, enfriándose entonces en agua. La mitad de las muestras se envejece a 100°C durante 10 minutos, no envejeciéndose la otra mitad.

5 Todas las muestras se deforman mediante flexión a -79°C para causar una deformación exterior de fibras de un 6 %. Después de la deformación, las muestras se liberan y se miden para determinar la cantidad de deformación retenida. A continuación, muestras de los grupos envejecido y sin envejecer se

10 calientan según uno de los tres siguientes métodos: (1) calentamiento rápido por inmersión en líquido a 40°C, enfriamiento a temperatura ambiente y medición para determinar la cantidad de deformación recuperada, ulterior calentamiento rápido por inmersión en líquido a 200°C y de nuevo retorno a temperatura

15 ambiente para determinar la cantidad adicional de recuperación de deformación que se presenta; (2) calentamiento lento a una velocidad de 0,25°C/minuto desde -79°C a +40°C, enfriamiento a temperatura ambiente, medición para determinar la cantidad de deformación recuperada, ulterior calentamiento rápido

20 por inmersión en líquido a 200°C, enfriamiento a temperatura ambiente y medición para determinar la cantidad de recuperación adicional que se presenta; o (3) como en (2), excepto que la velocidad de calentamiento lento es de 1°C/24 minutos, en lugar de 0,25°C/minuto.

25 Se obtiene una "cifra de mérito" para la respuesta de cada una de las composiciones ensayadas al control de la gama de temperaturas de recuperación, expresando como un porcentaje la recuperación que se presenta por encima de 40°C para las muestras calentadas lentamente, menos la recuperación por encima de 40°C para las muestras calentadas rápida-

30 mente, dividido por 5 % (que es la recuperación ideal después

de la recuperación elástica que acompaña a la liberación de la tensión de flexión), es decir:

$$\text{Cifra de mérito} = 100 \times \frac{\text{Recuperación por encima de } 40^{\circ}\text{C en muestras calentadas lentamente} - \text{Recuperación por encima de } 40^{\circ}\text{C en muestras calentadas rápidamente}}$$

5

5 A continuación se describirán, con mayor detalle, composiciones que se han encontrado especialmente adecuadas para utilizarse en la invención, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

10 Las figuras 1a y 1b muestran el efecto del envejecimiento sobre aleaciones que comprenden cobre, zinc y silicio que están termicamente preacondicionadas.

Las figuras 2a, 2b, 2c muestran el efecto del envejecimiento sobre aleaciones que comprenden cobre, aluminio y zinc, que están termicamente preacondicionadas.

15 En las figuras 1a y 1b, la cifra de mérito está trazada contra la composición de un formato topográfico. Los ejes más largos de las zonas de cifra de mérito constante son generalmente paralelos a los contornos de temperatura de iso-transformación. Las composiciones con temperaturas de transformación inferiores se encuentran en el lado izquierdo superior mientras que aquellas que tienen temperaturas de transformación superiores se encuentran en el lado derecho inferior de la cifra. En la figura 1 aparece un óptimo distintivo en la gama de 1,8 a 2,7 de silicio, 66,2 a 67,5 de cobre, resto zinc (29,8 - 32 %). La comparación de la figura 1a con 1b muestra que el envejecimiento durante 10 minutos a 100°C aumen-

20

25

ta el óptimo desde la misma región central general. La selección arbitraria de 40°C como final del lento calentamiento, descualifica aparentemente las aleaciones cuya gama de transformación usual se encuentra en unos +40°C por encima o parcialmente por encima de aquellas composiciones que se encuentran en el lado derecho inferior de la cifra, pero se apreciará que una cifra de mérito baja sobre el gráfico no indica la inadecuabilidad de estas aleaciones para utilizarse en la invención, sino simplemente que deberá elegirse una temperatura distinta a +40°C como temperatura de preacondicionamiento. Similarmente, para aquellas aleaciones de la porción izquierda superior de la cifra, una baja cifra de mérito sobre el gráfico no significa necesariamente que no sean sensibles al procedimiento de la invención. En estos casos, una baja cifra significa simplemente que la velocidad de lento calentamiento seleccionada no es aquella que evita la recuperación antes de alcanzar los 40°C. La elección de 40°C hace que la zona de iso-cifra de mérito se acerque hacia el lado de temperatura de transformación elevada (lado derecho inferior). Las aleaciones en la región derecha inferior son de hecho sensibles al procedimiento de lento calentamiento, tal y como indican a continuación los datos CuZnAl.

En la figura 2, aparece una presentación topográfica de los resultados de la cifra de mérito para el sistema CuZnAl. De nuevo, las zonas de cifra de mérito constante son paralelas a los contornos de iso-transformación. El efecto del envejecimiento consiste en ampliar el óptimo en la dirección izquierda superior a derecha inferior del gráfico.

Se utilizan cinco composiciones de aleación, que tienen una A_s normal en o por encima de 40°C, para ensayar

la movilidad de la gama de recuperación a temperaturas elevadas. Nuevamente, se utiliza el mismo procedimiento de ensayo general, pero el calentamiento lento se continúa a +100°C en lugar de detenerse en +40°C. Los resultados para las muestras envejecidas aparecen en la figura 2c; el nuevo óptimo se encuentra paralelo al de la figura 2b, pero desviado, como cabría esperar, hacia las composiciones con temperaturas de transformación superiores. Aunque la gama de recuperación es móvil en CuZnAl, la movilidad parece estar más limitada que en CuZnSi.

Puesto que las muestras de CuZnAl sin envejecer pierden sus propiedades de memoria como una consecuencia del lento calentamiento a 100°C, pero las muestras envejecidas no las pierden, es evidente que el tratamiento de envejecimiento tiene éxito a la hora de preservar la recuperabilidad de la transformación en la gama de temperaturas más elevadas.

Podrá apreciarse que los periodos de envejecimiento y condiciones seleccionados para las figuras 1b y 2b, se traducen en ciertas composiciones que tienen propiedades óptimas y que otros periodos de envejecimiento y condiciones se traducen en composiciones diferentes que tienen las mismas propiedades óptimas o muy similares. Las aleaciones envejecidas dentro de las áreas abarcadas por las líneas 40, 60 y 80 de la figura 1b y línea 20 de la figura 2b, son especialmente adecuadas para el procedimiento de la invención.

EJEMPLO 2

Varias muestras de una aleación cuya composición, en peso, es de 64,5 % de cobre, 34,5 % de zinc, 1 % de silicio, se enfrían, después de 5 minutos a 860°C, en agua a 20°C, y se envejecen entonces a 50°C durante tiempos de hasta

1 semana. Después de enfriar a una temperatura por debajo de M_f las muestras se recalientan a una velocidad de 10-20°C/minuto. La poca transformación de martensita a fase beta (tal y como se mide por los cambios en resistividad) ocurre durante el calentamiento de la muestra envejecida durante 5 minutos. Tiene lugar cierta transformación en la muestra envejecida durante 45 minutos; las muestras envejecidas durante 90 minutos o más, se transforman completamente. Otras muestras de la misma aleación se someten al mismo tratamiento térmico y después del envejecimiento se deforman, por tensión, en un 8 % a -50°C y se recalientan. La cantidad de termo-recuperación es aproximadamente proporcional a la cantidad de martensita que se ha transformado en los ensayos de resistividad sobre muestras no deformadas. Por consiguiente, empleando el procedimiento de la invención, por envejecimiento por 45 minutos como mínimo, pueden impartirse a esta aleación propiedades permanentes termo-recuperables.

Después del envejecimiento durante 5 minutos a 20°C antes de enfriar a -50°C, la deformación termo-recuperable es de 2,30 %. Después de 45 minutos a +50°C, antes de enfriar a -50°C, la deformación termo-recuperable es de 6,20 %. Esta incrementa lentamente, después de tiempos de envejecimiento más largos, a 6,50 % después de 3 horas y a 7 % después de 1 semana.

EJEMPLO 3

Varias muestras de una aleación, en peso, es de 66,50 % de cobre, 31,75 % de zinc y 1,75 % de silicio, se enfrían, después de 5 minutos a 860°C, en agua a 20°C. A continuación se envejecen a 50°C durante varios tiempos de hasta 1 semana y se deforman en un 8 % a -50°C. Después de 4 minutos

5 a 20°C (la muestra envejecida al mínimo), la deformación termo-recuperable es de 0,1 %. Después de 45 minutos a 50°C, esta deformación permanece en 0,1 % y después de 90 minutos solo incrementa a 0,55 %. En 3 horas la deformación termo-recuperable incrementa a 0,70 %, en un 1 día a 1 % y en 2 días a 3,9 %. Parece ser que el incremento en el contenido en silicio necesita un incremento en el tiempo de envejecimiento para producir una recuperación mejorada.

EJEMPLO 4

10 Se betatizan a 800°C ó 900°C, durante 3 minutos o 6 minutos, 16 muestras de 80,8 % en peso de cobre, 10,5 % en peso de aluminio y 8,7 % en peso de manganeso, tras lo cual se enfrían en agua a temperatura ambiente. La mitad de las muestras se envejecen durante 10 minutos a 100°C y las otras
15 no se envejecen. Todas las muestras se deforman por doblado a -79°C para proporcionar una deformación de la fibra exterior del 6 %, tras lo cual se libera la tensión. La mitad de las muestras se recalienta a 100°C a 0,25°C/minuto, se enfría a temperatura ambiente y se calienta entonces rápidamente a
20 200°C. La otra mitad se calienta rápidamente a 100°C, se enfría a temperatura ambiente y se calienta rápidamente a 200°C. La velocidad de calentamiento rápido es superior a 100°C/minuto. Un análisis de la deformación que se recupera durante el calentamiento rápido a 200°C contra las variables controladas, indican que el preacondicionamiento térmico aumenta
25 significativamente la proporción de recuperación que tiene lugar por encima de 100°C. Para esta aleación particular, un análisis estadístico indica que no se había efectuado el envejecimiento.

30 Efectos promedios:

Porcentaje de deformación recuperado por encima de 100°C:

Calentamiento rápido: 0,39 %

Preacondicionado: 1,89 %.

5 Se repite el experimento sobre una aleación que contiene 80,49 % en peso de cobre, 10,5 % en peso de aluminio, 9,01 % en peso de manganeso. El análisis de la deformación que se recupera durante el calentamiento rápido a 200°C contra las variables controladas, demuestran el significado del envejecimiento contra ningún envejecimiento y del no-preacondicionamiento contra el pre-condicionamiento.

10 Efectos promedios:

Porcentaje de deformación recuperado por encima de 100°C:

Sin envejecer: 1 %

Con calentamiento rápido: 0,15 %

15 Con envejecimiento: 0,36 %

Con pre-condicionamiento: 1,21 %.

EJEMPLO 5

20 Se betatizan a 550°C durante 5 minutos, muestras de una aleación que contiene 79,2 % en peso de cobre, 10 % en peso de aluminio y 10,8 % en peso de manganeso, tras lo cual se enfrían en agua a 20°C. La aleación tiene una M_s de -20°C como resultado de este tratamiento. Las muestras se envejecen durante 5 minutos o 1 hora a 50°C, tras lo cual se enfrían a -30°C o se enfrían a -30°C inmediatamente después del enfriamiento en agua sin envejecimiento. Todas las muestras se deforman en un 4 % bajo tensión a -30°C y se libera entonces dicha tensión.

25
30 La mitad de las muestras se calienta inmediatamente con una velocidad muy rápida mediante inmersión en líquidos a 20°C, 40°C, 100°C y 200°C. Se anota la cantidad in-

crementada de deformación que se recupera como resultado de cada inmersión.

Las restantes muestras se calientan lentamente al principio a una velocidad de 6°C/minuto a 40°C, tras lo cual se enfrían a -30°C y se calientan rápidamente como en el primer juego de muestras. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla:

TABLA I

Resultado	Deformación (%)	Temp. de envejecimiento (°C)	Tiempo de envejecimiento	Velocidad de calentamiento	Recuperación en 40°C (% deformación)	Recuperación por encima de 40°C (% deformación)
1.	3,8	Sin envejecer		Rápida solo a 6°C/min a 40°C, re-enfriamiento y calentamiento rápido	1,4	2,1
2.	3,3	Sin envejecer			0	-
3.	3,2	50°C	5 min	Rápida solo a 6°C/min a 40°C, re-enfriamiento y calentamiento rápido	0,3	1,2
4.	3,7	50°C	5 min		3,2	0
5.	3,6	50°C	1 hor.		0,3	-
6.	3,4	50°C	1 hor.		3,35	0
					2,5	-
					0,3	0,1

Considerando en primer lugar las muestras calentadas rápidamente inmediatamente después de la deformación, la recuperación se completa en 40°C en las muestras envejecidas 5 minutos y 1 hora, pero la mayor parte de la recuperación tiene lugar por encima de 40°C en la muestra sin envejecer. En las muestras inicialmente calentadas a 6°C/minuto a 40°C, no tiene lugar ninguna recuperación en 40°C en este primer ciclo de calentamiento de las muestras sin envejecer y en aquellas

muestras envejecidas 5 minutos a 50°C. Sin embargo, después del enfriamiento y rápido calentamiento de nuevo la máxima recuperación tiene lugar por encima de 40°C. La muestra envejecida durante 1 hora a 50°C muestra una recuperación casi completa en el ciclo de calentamiento inicial a 40°C a una velocidad de 6°C/minuto.

Estas observaciones demuestran que el envejecimiento puede rebajar la A_s puesto que en las muestras sin envejecer tiene lugar una recuperación significativa por encima de 40°C sin preacondicionamiento (comparar resultados 1, 3 y 5). Sin embargo, la cantidad de deformación termo-recuperable obtenida cuando una muestra se preacondiciona térmicamente, se mejora por envejecimiento. (Comparar resultados 2 y 4). El envejecimiento afecta también a la velocidad de lento calentamiento necesaria para el preacondicionamiento térmico. Para una muestra envejecida durante 5 minutos a 50°C, una velocidad de 6°C/minuto constituye una "lenta" velocidad de calentamiento, ya que existe poca recuperación antes de los 40°C. (Véase resultado 4). Sin embargo, en el caso de una muestra envejecida durante 1 hora a 50°C, una velocidad de calentamiento de 6°C/minuto se califica como una velocidad rápida de calentamiento ya que la mayor parte de la deformación termo-recuperable se recupera durante el intento de preacondicionamiento. El efecto combinado de estos resultados consiste en demostrar que, para una determinada aleación, puede existir una temperatura óptima de envejecimiento, la cual, sin embargo, es fácilmente determinada por los expertos en la técnica, antes del preacondicionamiento térmico.

EJEMPLO 6

Se estudia una aleación que contiene 64 % en

peso de cobre, 35 % en peso de zinc y 1 % en peso de silicio. Esta aleación tiene una temperatura M_s de -40°C .

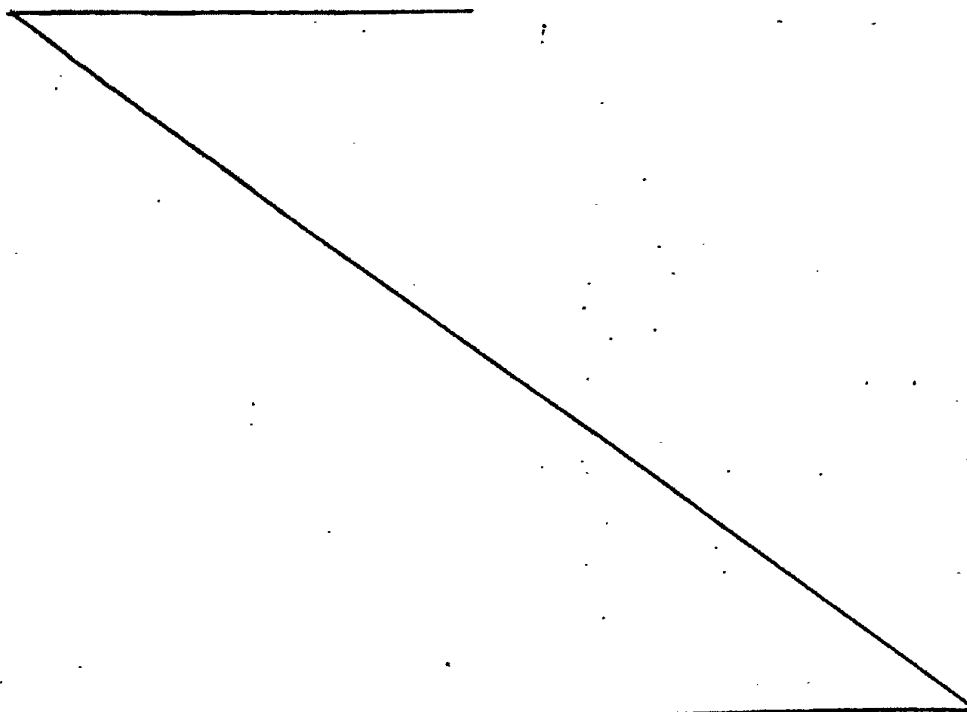
Se betatizan muestras durante 5 minutos a 860°C , se enfrían en agua a 20°C y se envejecen entonces durante distintos tiempos en la fase beta metastable, lo cual, en esta serie de experimentos, se lleva a cabo a 50°C . Después de la colocación en el dispositivo de carga traccional (aproximadamente 5 minutos para su fijación a temperatura ambiente), las muestras se enfrían a -65°C y se deforman en un 8 % bajo tensión. Después de la deformación, se aplica una limitación a la tracción de modo que no pueda tener lugar contracción alguna, pero las muestras pueden estar libres de experimentar una expansión espontánea en el caso de que se presente. La muestra limitada se coloca en agua a $+40^{\circ}\text{C}$, lo cual proporciona una velocidad de calentamiento muy rápido, y se mantiene a esa temperatura durante tiempos diferentes antes del enfriamiento a un valor por debajo de M_f . Las muestras se liberan de la limitación durante el enfriamiento con una ligera expansión en comparación con el juego original después de la deformación. La limitación se elimina del aparato de modo que las muestras, ahora, en su estado "preacondicionado", puedan recuperarse térmicamente de forma libre cuando se recalientan a una velocidad "rápida" en un horno a 600°C .

Las temperaturas A_s y deformaciones termo-recuperables se miden como una función de las dos variables principales, tiempo de envejecimiento a 50°C antes de la deformación y el tiempo mantenido bajo limitación a 40°C .

Los resultados del "preacondicionamiento mecánico" se muestran en la Tabla 2. Para cada tiempo de envejecimiento a 50°C , algunas muestras han sido también calentadas

rapidamente de forma directa después de la deformación a -65°C , con el fin de comparar el efecto del "preacondicionamiento mecánico" sobre la temperatura A_s .

5 La Tabla 2 muestra claramente que la segunda temperatura A_s , inducida por preacondicionamiento mecánico, se eleva a medida que se aumenta el tiempo de mantenimiento a 40°C y en muchos casos excede la temperatura de 40°C . Por otro lado, la deformación termo-recuperable total, es decir
10 1er A_s a A_p , se reduce a medida que aumenta el tiempo de mantenimiento a 40°C , ocurriendo principalmente esta pérdida de recuperación en aquella porción de deformación termo-recuperable entre la segunda A_s y A_p . Al incrementar el tiempo de envejecimiento a 50°C , en la fase beta metastable, se mejora grandemente las deformaciones termo-recuperables globales pero solamente tiene un ligero efecto a la hora de reducir
15 la segunda temperatura A_s .



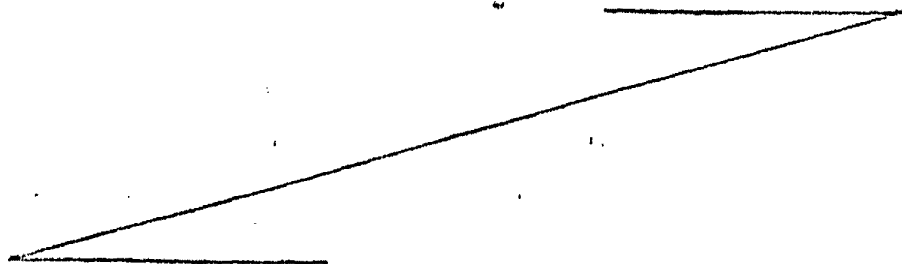
Tiempo de envejecimiento	Temperatura de mantenimiento de pre-acondicionamiento a 40°C.	% deformación	Temperatura A _s		Recuperación por encima de la 2ª A _s (% deformación)	Recuperación total (% deformación)
			1ª	2ª		
	No preacond.	7,05	-50	-	-	6,50
5 mins a R.T.	10 seg.	6,90	-43	-4	5,65	6,80
	30 seg.	7,10	-37	31	4,15	5,65
	1 min.	6,90	-40	19	4,80	5,90
	5 min.	7,65	-37	59	2,90	3,95
	10 min.	6,95	-17	23	2,80	3,55
	1 hr.	7,10	-45	19	3,10	4,00
		No preacond.	7,25	-33	-	-
45 mins a 50°C	10 seg.	6,75	-49	-9	5,30	6,55
	30 seg.	6,35	-52	4	4,40	5,85
	1 min.	7,10	-43	23	4,45	5,70
	5 min.	7,35	-40	20	5,60	7,00
	10 min.	7,20	-51	19	3,65	5,15
	1 hr.	7,55	-44	54	2,65	4,20
		No preacond.	7,00	-32	-	-
3 hrs. a 50°C	10 seg.	7,25	-41	-4	5,75	7,00
	30 seg.	7,20	-32	15	4,15	5,65
	1 min.	7,05	-30	19	5,65	6,85
	5 min.	6,85	-47	13	4,80	6,20
	10 min.	7,20	-32	29	5,65	6,65
	1 hr.	7,30	-37	38	4,15	5,25
	5 hrs.	7,15	-44	44	5,60	6,75
	16 hrs.	7,50	-39	80	3,75	5,25
	No preacond.	7,20	-27	-	-	6,70
24 hrs. a 50°C	10 seg.	7,05	-37	-4	5,85	6,55
	30 seg.	7,25	-42	-5	5,80	7,25
	1 min.	7,45	-43	0	5,70	6,95
	5 min.	7,50	-35	24	5,75	6,70
	10 min.	7,50	-42	35	5,85	7,25
	1 hr.	7,80	-34	29	4,70	5,80
	5 hrs.	7,40	-34	35	5,05	5,95
	16 hrs.	7,15	-47	69	2,90	4,70
	No preacond.	7,10	-33	-	-	6,80
1 semana a 50°C	10 min.	7,00	-28	33	5,60	6,45
	1 hr.	7,25	-37	47	5,20	6,20
	5 hrs.	7,45	-37	40	5,15	6,70
	16 hrs.	7,55	-40	33	5,60	6,70

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años sobre: PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA PERDIDA DE REVERSIBILIDAD ENTRE LOS ESTADOS MARTENSITICO Y AUSTENITICO DE UNA COMPOSICION METALICA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para inhibir la pérdida de reversibilidad entre los martensítico y austenítico de una composición metálica, caracterizado porque comprende mantener la composición a una temperatura por encima de la temperatura M_s mientras se encuentra en estado austenítico, durante un tiempo suficiente para reducir la pérdida a temperatura ambiente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la etapa de mantenimiento, la composición se calienta a una temperatura sustancialmente por encima de la temperatura ambiente y se enfría a continuación.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de enfriamiento es una temperatura tal que practicamente la totalidad de la composición permanece en estado austenítico.



4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición metálica es una aleación que comprende cobre y zinc.

5
5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la aleación comprende también aluminio, manganeso, silicio o estaño.

10
6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la aleación comprende, en peso, 60 a 85 % de cobre, hasta 40 % de zinc, 0 a 5 % de silicio, 0 a 14 % de aluminio y 0 a 15 % de manganeso.

7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la aleación comprende cobre y aluminio.

15
8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la aleación comprende también manganeso, silicio o estaño.

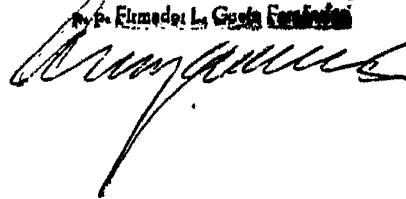
20
9.- Procedimiento para inhibir la pérdida de reversibilidad entre los estados martensítico y austenítico de una composición metálica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

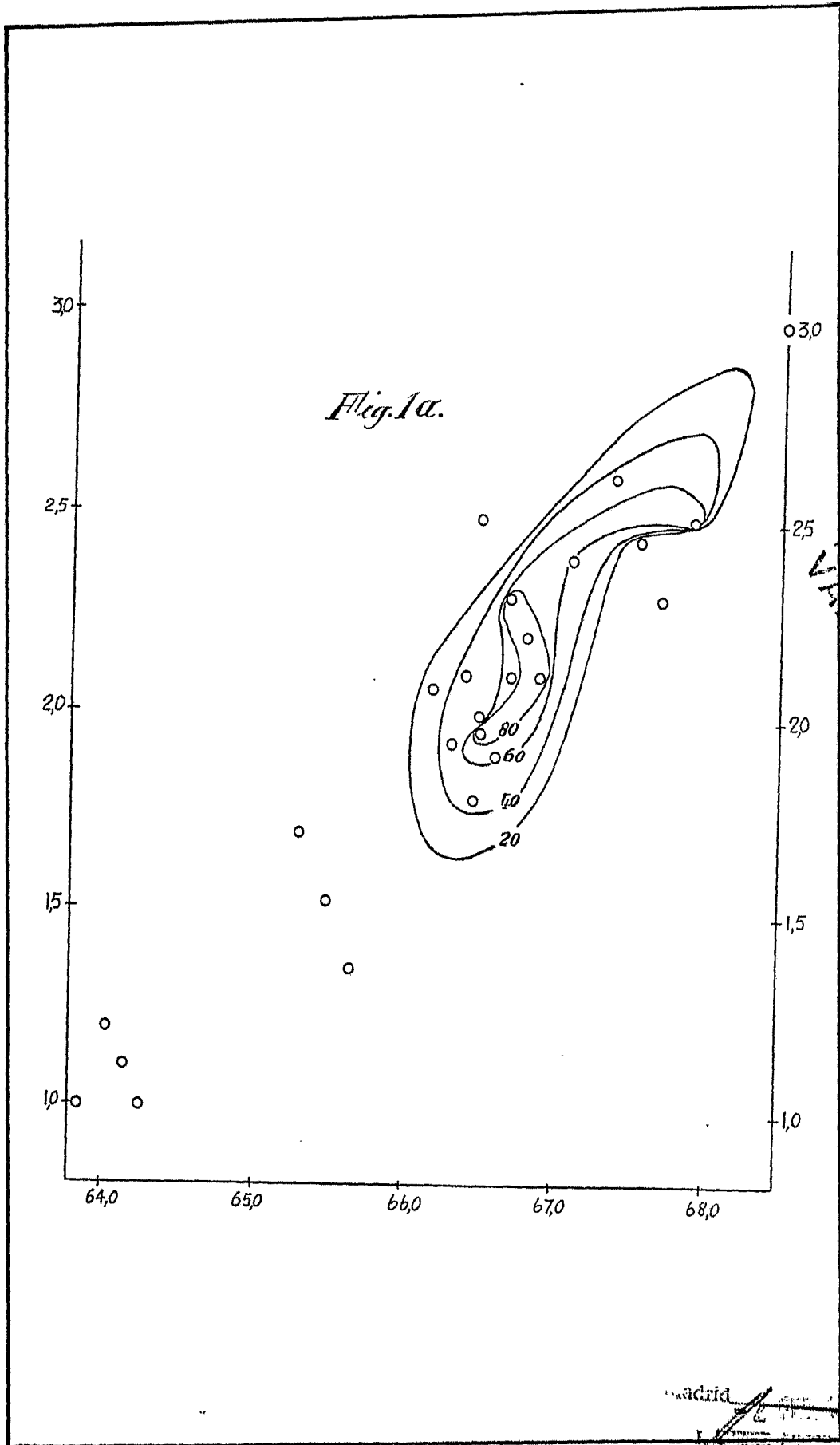
Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 FEB. 1976

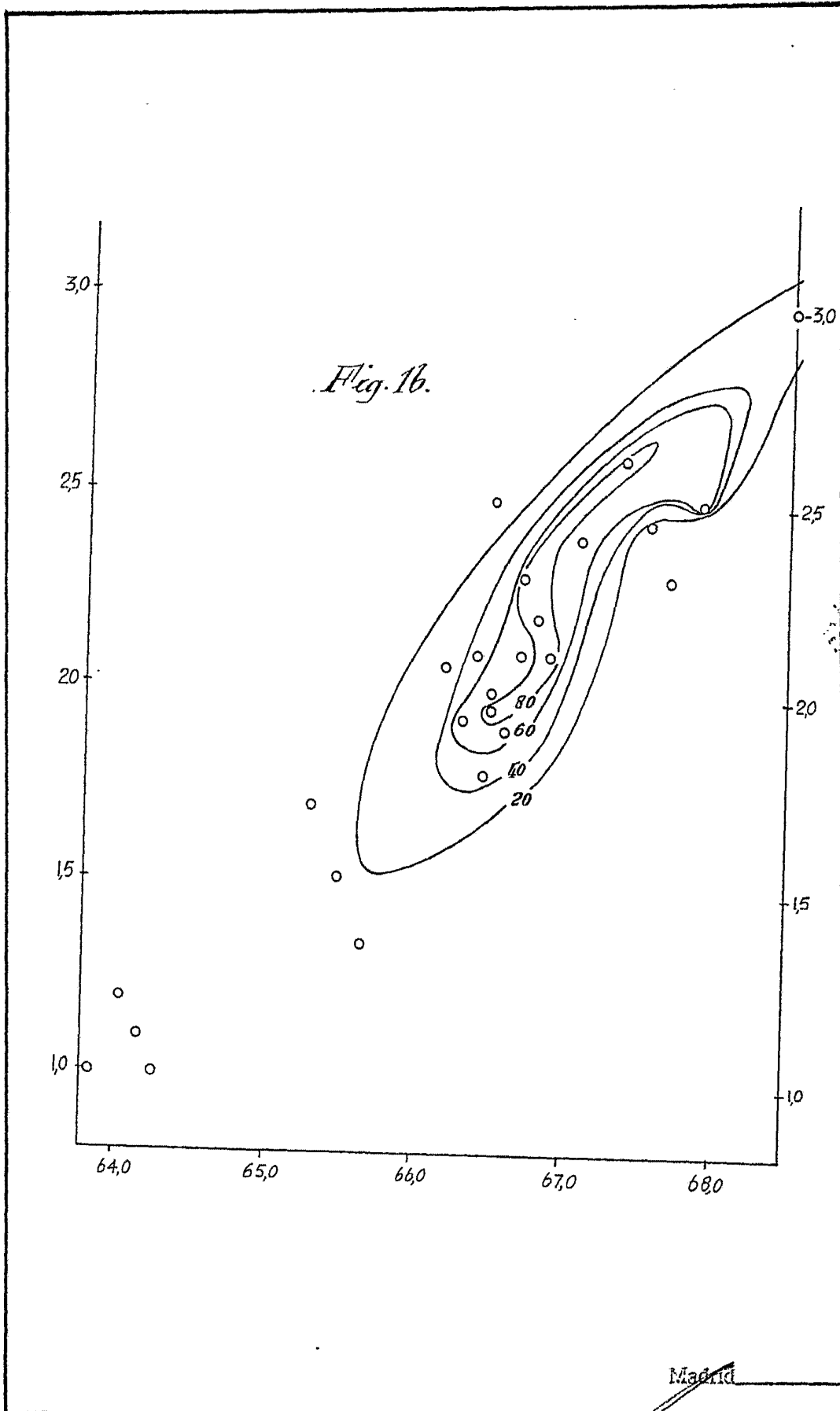
RAYCHEM CORPORATION.

J. SUÑEZ AGUDO Y BUJEA
S. P. Elmadari, L. Costa Fernández



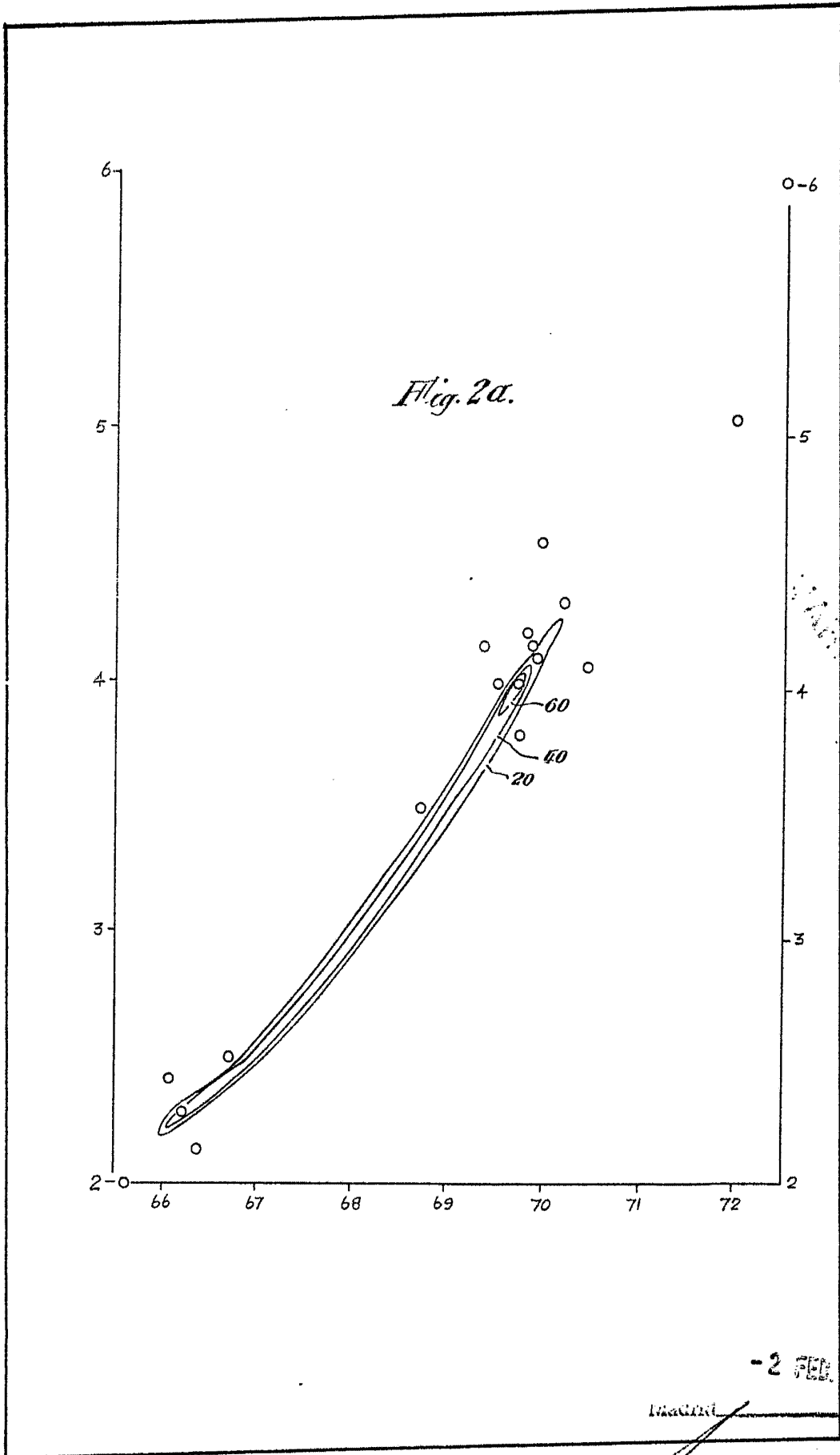


Madrid, ~~1976~~
E. S. CALA VARIABLE
E. S. CALA VARIABLE
E. S. CALA VARIABLE
[Signature]



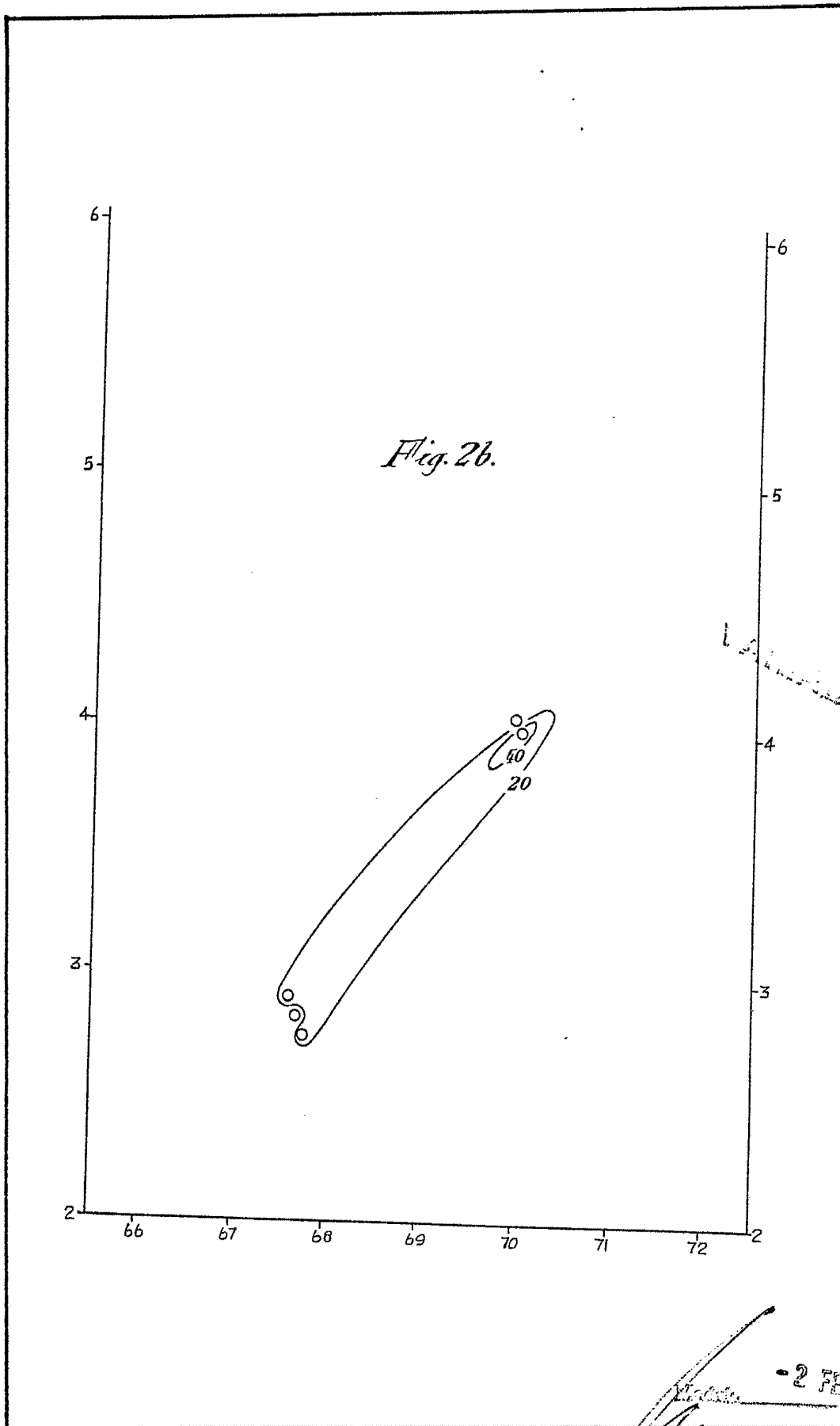
Madrid

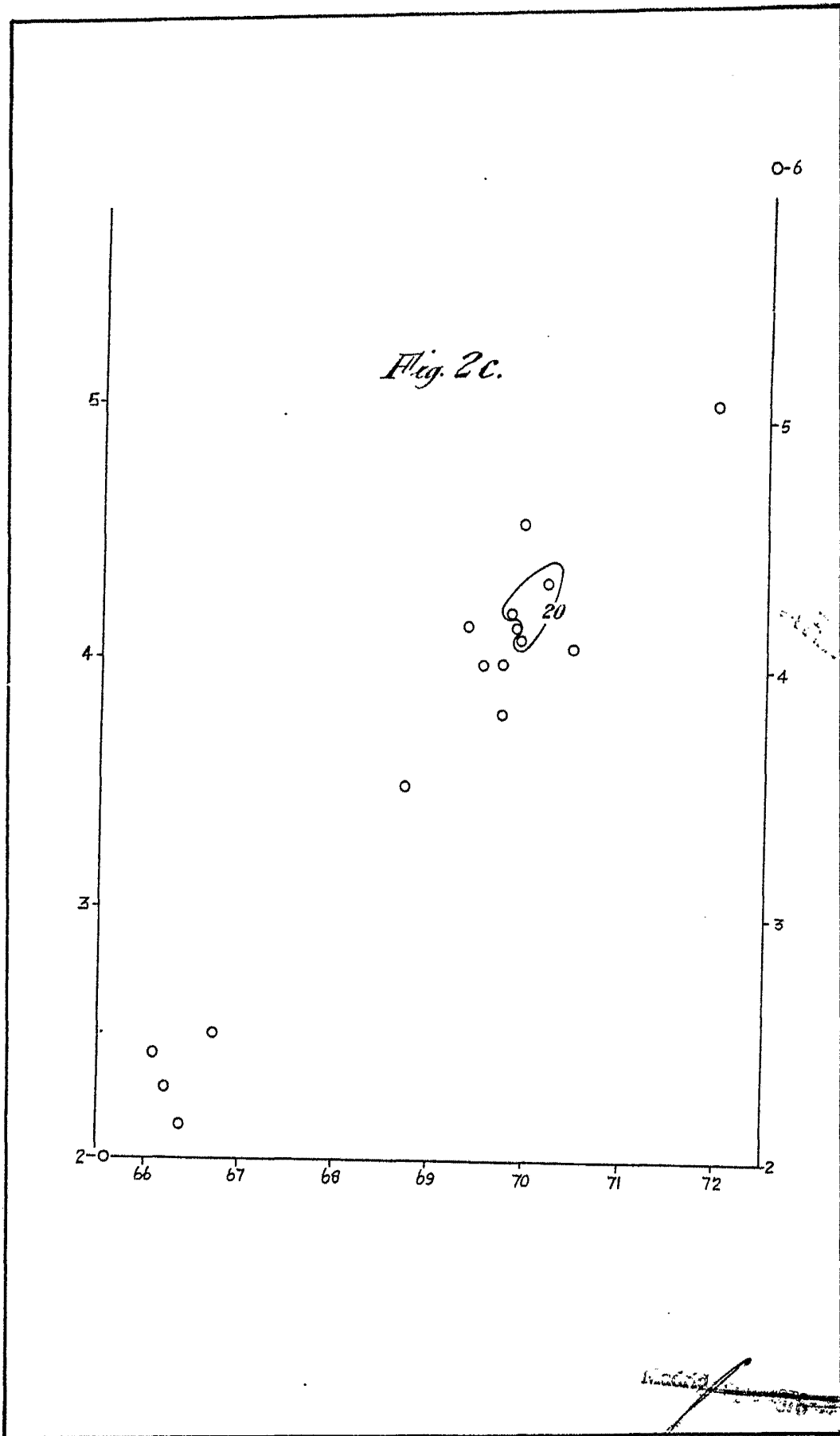
[Handwritten signature]
RAYCHEM CORPORATION
San Francisco



-2 FEB. 1976

RAYCHEM CORPORATION
RECEIVED FEB 11 1976
[Signature]





~~CONFIDENTIAL~~

EXAMEN TÉCNICO Y MODELO
de los Estados Unidos de América
[Signature]