



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00930**

(22) Data de depozit: **28/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPI nr. **5/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR. 313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **CÎRSTEA CRISTIANA DIANA,
STR. PORUMBACU NR. 1, BL. 24, SC. C,
ET. 7, AP. 151, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **LUNGU MAGDALENA-VALENTINA,
BD. IULIU MANIU NR. 65, BL. 7 P, SC. 7, ET. 2,
AP. 211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ION IOANA, STR. MUNTENIA NR. 4,
BL. V3, SC. B, ET. 1, AP. 27, HUNEDOARA,
HD, RO;**
• **SBÂRCEA BEATRICE GABRIELA,
STR. MÎNĂSTIREI NR. 608, BREBU, PH,
RO;**
• **STANCU NICOLAE,
ALEEA DONEA DIANA ALEXANDRA NR. 4,
BL. N 18, SC. 3, ET. 3, AP. 28, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2006029174 A2; JPS 61159539 (A)

(54) **MATERIAL SEMIFABRICAT CU MEMORIA FORMEI
DIN ALIAJ NiTi ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**



1 Invenția se referă la un material semifabricat cu memoria formei de tipul NiTi și la un
3 procedeu de obținere, pentru aplicații în industria auto, aeronautică, medicină și inginerie
electrică care să conducă la îmbunătățirea proprietăților de memorie a formei la consumuri
energetice scăzute.

5 Se cunoaște că îmbunătățirea proprietăților de memoria formei pentru NiTi depinde
de controlul strict al compoziției în domeniul 50÷55% procente atomice de Ni. Pentru mate-
7 rialele cu memoria formei tip NiTi obținute prin metalurgia pulberilor, metoda ce presupune
aliere mecanică și sinterizare în plasmă prin scânteie, reprezintă o metodă folosită pentru
9 îmbunătățirea proprietăților de memorare cum ar fi revenirea la forma inițială și memorarea
deformației, ceea ce presupune o cristalizare a stării amorfe a aliajului prin aplicarea de
11 tratamente termice la diferite temperaturi.

Aliajele cu memoria formei de tipul NiTi obținute prin tehnici convenționale prezintă
13 două metode foarte cunoscute: topire în arc, în vid sau topire prin inducție. Aceste tehnici
sunt utilizate deoarece impuritățile cum ar fi oxizii sau carburile ce pot apărea în aliajele cu
15 memoria formei sunt minime, iar elementele metalice topite prezintă o structură foarte omo-
genă. Lingourile astfel obținute sunt laminate la cald, rezultând semifabricate paralelipipe-
17 dice, apoi trefilate, rezultând sârme.

Aplicarea metodelor clasice de topire prezintă dezavantajul unui control dificil al
19 compoziției chimice, datorită apariției segregării componentelor aliajului în timpul mecanis-
melor de solidificare. De asemenea, controlul dificil al microstructurii materialului datorită for-
21 mării grăunților induce neomogenități chimice în lingou. Pentru îndepărtarea acestor neomo-
genități, după solidificare este necesară aplicarea unei deformări la cald cum ar fi: forjare,
23 matrițare sau laminare pentru a sparge grăunții și a omogeniza lingoul (**US 3529958 A1**).

Modul prin care aliajele de NiTi sunt “educate” depinde de proprietățile dorite.
25 Educarea lor conduce la forma finală pe care o vor avea după ce acestea sunt încălzite.
Acest lucru se realizează prin încălzirea aliajului între 400÷500°C pentru 30 minute, astfel
27 încât dislocațiile să se re-ordoneze în poziții stabile, (**US 8377373 B1**).

Obținerea aliajelor cu memoria formei de NiTi prin metalurgia pulberilor prezintă
29 avantajul eliminării operațiilor de deformare plastică, (M. Tokita, “**Mechanism of Spark
plasma Sintering**”, **Review Article, Kanagawa 213, Japan, 1-13**). Astfel, prin metalurgia
31 pulberilor au fost dezvoltate două procese tehnologice ce presupun activarea mecanică a
amestecului de pulberi și densificarea acestora prin extrudare sau forjare, acestea
33 numindu-se “activare mecanică prin sinteză radioactivă prin extrudare” și “activare prin sin-
teză reactivă prin forjare”. Aceste tehnici prezintă avantajul că densificarea și sinteza com-
35 pușilor intermetalici de Ni-Ti se obțin la temperaturi joase printr-un control riguros al reacției.

De asemenea, pentru fabricarea aliajelor cu memoria formei de tipul NiTi se mai
37 cunosc și alte metode neconvenționale ale metalurgiei pulberilor, cum ar fi: sinterizare prin
propagare la temperaturi, sinteză reactivă, presare izostatică la cald, extrudare la cald, sau
39 sinteză asistată prin activarea unui câmp de presiune.

După ce s-a obținut semifabricatul dintr-un aliaj cu memoria formei de tipul NiTi, cu
41 secțiunea dorită, este necesară obținerea formei produsului finit. De exemplu, pentru reali-
zarea celor mai răspândite aplicații cum ar fi resorturile din aliaj cu memoria formei de tipul
43 NiTi, se utilizează mașini automate de spiralat, cu amplitudini de formare alese în mod
corespunzător, deoarece aceste elemente au elasticitate mai mare decât cele din oțel.

Procesul de sinterizare în plasmă de scânteie este activat într-un câmp electric, fapt
ce permite obținerea de materiale puternic densificate, (M. Tokita, “**Mechanism of Spark
47 plasma Sintering**”, **Review Article, Kanagawa 213, Japan, 1-13**).

Prin această metodă, atât matrița, cât și proba din aliaj cu memoria formei sunt încălzite datorită curentului electric de intensitate ridicată (câțiva kA) care se propagă prin sistemul piston-probă-matriță la tensiune joasă (câțiva volți). Curentul electric se aplică cu ajutorul unui generator electric de impulsuri în curent continuu sub forma unor cicluri de impulsuri de ordinul câtorva minute.

Prin documentul **WO 2006029174 A2**, este cunoscut un procedeu pentru fabricarea unui aliaj cu memoria formei ductil, poros și superelasic (AMF), cu Ni și Ti, cuprinzând etapele de:

(a) furnizarea unui AMF sub formă de pulbere, în particular- de Ni-Ti, (50,9% Ni, 49,1% Ti);

(b) sinterizarea AMF sub formă de pulbere folosind o combinație de căldură, presiune și curent electric prin utilizarea unei matrițe cilindrice de grafit de înaltă densitate într-o instalație de sinterizare cu plasmă prin scânteie, pentru a obține un AMF ductil și poros; și

(c) tratarea termică a AMF ductil și poros pentru a deveni și superelasic, prin încălzire la aproximativ 300÷320°C timp de aproximativ 30 minute și răcirea cu apă rece, produsul poros din Ni-Ti cu memoria formei rezultat având temperatura de transformare martensitică între 2,55°C și 23,24°C și densitatea de 6,4g/cm³.

De asemenea, documentul **JPS 61159539 (A)**, prezintă o metodă pentru producerea unui aliaj cu memoria formei, prin care un amestec din pulberi metalice de Ti și Ni este transformat într-o pulbere compozită printr-o metodă mecanică de aliere în moară cu bile cu 200 rpm timp de 5 ore în aceeași atmosferă protectoare de Ar și apoi sinterizat printr-o metodă de presare la cald sau o metodă de presare izostatică la cald (HIP), pulberea compozită astfel obținută având o dimensiune minimă de 15 μm, o dimensiune medie a particulelor de 50 μm și o dimensiune maximă de 500 μm, fiind închisă în vid într-o conductă de oțel și presată la 1000-2000 atm și la temperaturi de 900°-1050°C timp de 3 ore pentru sinterizare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor materiale semifabricate de tipul NiTi, sub formă cilindrică cu diametrul de 20-40 mm și înălțime 4-5 mm pornind de la amestecuri mecanice de pulberi Ni și Ti pentru aplicații în domeniile auto, aeronautică, medicină și inginerie electrică datorită proprietăților de superelasticitate sau pseudoelasticitate la temperaturi de până la 80°C, printr-un procedeu de aliere mecanică, sinterizarea în plasmă de scânteie (SPS) și aplicare de tratamente termice de îmbătrânire a acestora.

Materialul semifabricat cu memoria formei de tipul NiTi și procedeu de obținere conform invenției, înlătură dezavantajele menționate la procedeele prezentate anterior și permite rezolvarea problemei tehnice menționate prin aceea că, se pornește de la: pulbere de Ni de puritate > 99%, dimensiunea particulei de 10 μm și pulbere de Ti de puritate > 98% și dimensiunea particulei 150 μm, care au fost omogenizate cu scopul obținerii unor materiale cu compozițiile 50,8÷51,5% at. Ni și restul Ti. Inițial, omogenizarea s-a realizat manual într-o incintă în atmosferă protectoare cu argon, până când, la observarea vizuală, amestecul a căpătat o culoare uniformă și nu s-au mai identificat separări sau aglomerări de material.

Pentru o omogenizare mai bună, amestecul a fost aliat mecanic într-o moară planetară cu bile de oțel inox, la viteza de măcinare: 250 rot/min, cu mediu de măcinare: eter de petrol, cu raportul de încărcare bile/pulbere, de 7:1, dimensiunea bilelor de măcinare: Φ = 4÷16 mm; sens de rotație: dublu sens, cu pauză între schimbarea sensului de rotație de 5 min, cu durata de măcinare: 8 ore sau 15 ore, în mediu de lucru: atmosferă controlată de argon.

Din amestecurile de pulberi de NiTi se prelevează o cantitate de pulberi cu masa de 8÷36 g care se sinterizează într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu secțiunea cilindrică de 20÷40 mm, plasată într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie (SPS), în vid de

RO 131129 B1

10⁻³ Torr, la presiunea de presare de 40÷50 MPa, temperatura de sinterizare de 800÷900°C, viteza de urcare/coborâre a temperaturii de 100°C/min, cu timpul de menținere pe palierul de sinterizare- de 5 min, sub acțiunea a câte 12 impulsuri de curent continuu, cu durata unui impuls de 3,3 ms și pauză între impulsuri de 2 ms, rezultând materiale compozite dense, după care materialul din aliajul NiTi sinterizat se tratează termic în argon sau vid într-un cuptor tubular la temperatura de 400°C, timp de menținere pe palier de 30 min, cu viteza de încălzire de 20°C/min, răcirea în apă cu gheață după ce cuptorul a atins temperatura de 100°C, rezultând materiale compozite cu duritatea Vickers cuprinsă între 406÷709 HV, modulul lui Young cuprins între 42÷98 GPa și temperaturile de transformare cuprinse între 2°C până la 50°C.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea de materiale semifabricate de tipul NiTi pure pornind din pulberi metalice pure de Ni, respectiv de Ti cu diferite compoziții și timpi de aliere mecanică diferiți, sinterizate prin metoda SPS într-un interval scurt, de mai puțin de 1 oră;

- permite realizarea de materiale de tipul NiTi omogene, dense și cu proprietăți îmbunătățite de memoria formei la consumuri energetice scăzute;

- procedeul este fiabil și asigură reproductibilitatea caracteristicilor fizico-mecanice ale materialelor de tip NiTi cu diferite compoziții chimice.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Conform invenției, pentru obținerea de semifabricate din materiale cu memoria formei de tipul 50,8% at. Ni ÷ 49,2% at. Ti prin aliere mecanică și sinterizare în plasmă de scânteie (SPS) se pornește de la pulberi de puritate înaltă de Ni și de Ti cu dimensiunea particulei de 10 μm pentru Ni, respectiv 150 μm pentru Ti, aliate mecanic 8 ore într-o moară planetară cu bile din oțel inoxidabil cu diametrul de 10, 12 și 14 mm, cu raportul dintre masa corpurilor de măcinat și masa amestecului de pulberi de 7:1 și viteza de măcinare de 250 rot/min.

După aceea, o cantitate de 12 g din amestecul de pulberi de NiTi se introduce într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul de 20 mm, plasată într-o instalație SPS, în vid de 10⁻³ Torr, la presiunea de presare de 50 MPa, temperatura de sinterizare de 850°C, viteza de creștere a temperaturii de 100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 5 minute, viteza de răcire de 100°C/min, sub acțiunea a câte 12 impulsuri de curent continuu, cu durata unui impuls de 3,3 ms, și cu 2 pauze suplimentare între impulsuri de 2 ms. Materialele compozite NiTi au fost supuse unui tratament termic în argon la 400°C, cu viteza de urcare a temperaturii de 20°C/min, timp de menținere de 30 min pe palier, coborâre termică cu 10°C/min până la 100°C și apoi răcite în apă cu gheață.

La final se obțin materiale semifabricate cu următoarele caracteristici tehnice: densitate: 6,45 g/cm³, duritate Vickers: 439 ± 20 HV, modulul lui Young 64 ± 2.4 GPa, temperaturi de transformare: M_s = 2,5°C, M_f = 20°C, A_s = 5°C, A_f = 27°C.

Exemplul 2

Conform invenției, pentru obținerea de semifabricate din materiale cu memoria formei de tipul 51.5% at. Ni÷48.5% at. Ti prin aliere mecanică și sinterizare în plasmă de scânteie (SPS) se pornește de la: pulberi de puritate înaltă de Ni și de Ti cu dimensiunea particulei de 10 μm pentru Ni, respectiv 150 μm pentru Ti aliate mecanic 15 ore într-o moară planetară cu bile din oțel inoxidabil cu diametrul de 4 și 16 mm, unde raportul dintre masa corpurilor de măcinat și masa amestecului de pulberi este de 7:1 și viteza de măcinare 250 rot/min.

După aceea, o cantitate de 12 g din amestecul de pulberi de NiTi se introduce într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul de 20 mm, plasată într-o instalație SPS, în vid de 10⁻³ Torr, la presiunea de presare de 50 MPa, temperatura de sinterizare de 850°C,

RO 131129 B1

viteza de creștere a temperaturii de 100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 5 minute, viteza de răcire de 100°C/min, sub acțiunea a câte 12 impulsuri de curent continuu, cu durata unui impuls de 3,3 ms, și cu 2 pauze suplimentare între impulsuri de 2 ms.	1
Materialele compozite NiTi au fost supuse unui tratament termic în vid la 400°C, cu viteza de urcare a temperaturii de 20°C/min, timp de menținere de 30 min pe palier, coborâre termică cu 10°C/min până la 100°C și apoi răcire în apă cu gheață.	3
La final se obțin materiale semifabricate cu următoarele caracteristici tehnice: densitate: 5,95 g/cm ³ , duritate Vickers: 428 ± 21 HV, modulul lui Young: 45 ± 3.3 GPa, temperaturi de transformare: M _s = 19,5°C, M _f = 39,5°C, A _s = 22,5°C, A _f = 49,5°C.	5
Materialele semifabricate cu memoria formei, conform invenției, sunt de tip NiTi cu proprietăți îmbunătățite de memoria formei și sunt obținute prin metalurgia pulberilor pornind din pulberi metalice de puritate înaltă, prin combinarea procesului de măcinare mecanică, sinterizare în plasmă prin scânteie și aplicarea unui tratament termic. Materiale semifabricate de tipul NiTi, conform invenției prezintă compoziții între 50,8 și 51,5% at. Ni, restul Ti și se utilizează pentru aplicații la temperaturi de până la 80°C având proprietăți de superelasticitate sau pseudoelasticitate.	7
	9
	11
	13
	15

Revendicări

1. Material semifabricat cu memoria formei din aliaj NiTi , constituit din pulberi de Ni-Ti cu circa 51% at. Ni și restul Ti, sinterizate în plasmă prin scânteie, având densitatea sinterizatului de $5,8 \div 6,4 \text{ g/cm}^3$ și temperatura de transformare martensitică între 2°C și 50°C , **caracterizat prin aceea că**, pulberile tip Ni-Ti sinterizate au conținutul de Ni de $50,8 \div 51,5\%$ at., iar valorile microdurității Vickers și ale modulului lui Young după tratamentul termic al materialului semifabricat sunt în intervalul $406 \div 709 \text{ HV}$ și respectiv $42 \div 98 \text{ GPa}$.

2. Procedeu de obținere a unui material semifabricat cu memoria formei din aliaj NiTi conform revendicării 1, utilizând ca materie primă pulberi cu compoziția de $50,8 \div 51,5\%$ at. Ni și restul Ti, realizat prin sinterizarea pulberii de NiTi cu plasmă prin scânteie produsă prin impulsuri de curent continuu într-o matriță cilindrică din grafit de înaltă densitate, la temperatură ridicată, în atmosferă protectoare și sub acțiunea unei forțe de presare specifice și tratarea termică a materialului semifabricat prin încălzire în cuptor, în atmosferă protectoare, menținere pe palierul termic timp de 30 de minute și răcire cu apă rece, **caracterizat prin aceea că**, pulberile tip Ni-Ti menționate sunt produse prin aliere mecanică a unui amestec de pulberi de puritate înaltă de Ni și de Ti cu dimensiunea particulei de $10 \text{ }\mu\text{m}$ pentru Ni, respectiv $150 \text{ }\mu\text{m}$ pentru Ti, timp de $8 \div 15$ ore, într-o moară planetară cu bile de oțel inoxidabil, cu diametrul bilelor de dimensiuni cuprinse între 4 și 16 mm , la un raport între masa corpurilor de măcinat și masa amestecului de pulberi de $7:1$, cu o viteză de măcinare de 250 rot/min , în mediu umed de eter de petrol și în argon de puritate $99,9\%$, sinterizarea cu plasmă prin scânteie a pulberii aliate mecanic de NiTi este realizată într-o matriță cu diametrul de $20 \div 40 \text{ mm}$ în vid de 10^3 Torr , la presiunea de presare de $40 \div 50 \text{ MPa}$, temperatura de sinterizare de $800 \div 900^\circ\text{C}$, cu viteza de urcare/coborâre a temperaturii de 100°C/min și cu un timp de menținere pe palierul de sinterizare de 5 minute, sub acțiunea a câte 12 impulsuri de curent continuu cu durata unui impuls de $3,3 \text{ ms}$ și pauză între impulsuri de 2 ms , iar tratarea termică a materialului din NiTi sinterizat în argon sau vid se realizează cu o temperatură de încălzire de 400°C , atinsă cu o viteză de încălzire de 20°C/min și cu răcirea în apă cu gheață realizată după ce cuptorul a atins temperatura de 100°C .

