



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **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. MÎNĂȘTIREI 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**

(54) MATERIALE SEMIFABRICATE CU MEMORIA FORMEI DE TIPUL NiTi ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale semifabricate, cu memoria formei de tipul NiTi, și la un procedeu de obținere a acestora, materialele fiind utilizate pentru aplicații în industria auto, aeronautică, medicină și inginerie electrică. Materialele conform invenției au formă cilindrică și sunt aliaje de Ni și Ti ce au compoziții de Ni cuprinse între 50,8 și 51,5% masă atomică, iar restul Ti, o densitate cuprinsă între 5,8 și 6,45 g/cm³, microduritatea Vickers cuprinsă între 406 și 709 HV, modulul lui Young cuprins între 42 și 98 GPa și temperaturile de transformare cuprinse între 2 și 50°C, materialele fiind utilizate pentru aplicații la temperaturi mai mici de 80°C. Procedeu conform invenției constă într-o aliere mecanică a pulberilor pure de Ni și Ti, cu dimensiunea particulei de 10 μm pentru Ni și de 150 μm pentru Ti, timp de 8...15 h într-o moară cu bile din oțel inoxidabil, cu diametrul bilor de dimensiuni variabile, cuprinse între 4 și 16 mm, unde raportul dintre masa corpurilor de măcinat și masa amestecului de pulberi este 7/1, viteza de măcinare - 250 rot/min în mediu

umed de eter de petrol și atmosferă protejată de Ar de puritate 99,9%, din amestecul astfel obținut se prelevează o cantitate cuprinsă între 8 și 36 g, ce se introduce într-o matrită de grafit de mare densitate, de formă cilindrică, cu diametrul de 20...40 mm, se sinterizează în plasmă prin scânteie în vid de 10⁻³ Torr, la presiunea de presare de 40...50 MPa și o temperatură de 800...900°C, cu o viteză de urcare/coborâre a temperaturii de 100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare fiind de 5 min sub acțiunea a câte 12 impulsuri de curent continuu, cu durata unui impuls de 3,3 ms, cu pauză de 2 ms între impulsuri, după care materialul sinterizat de tratează termic în argon sau vid, într-un cuptor tubular la 400°C, timp de menținere pe palier 30 min, cu viteza de încălzire de 20°C/min și răcire în apă cu gheață, după ce cuptorul a atins temperatura de 100°C.

Revendicări: 2



MATERIALE SEMIFABRICATE CU MEMORIA FORMEI DE TIPUL NiTi ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la materiale semifabricate cu memoria formei de tipul NiTi și 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.

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

Aliajele cu memoria formei de tipul NiTi obținute prin tehnici convenționale prezintă 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 memoria formei sunt minime, iar elementele metalice topite prezintă o structură foarte omogenă. Lingourile astfel obținute sunt laminate la cald, rezultând semifabricate paralelipipedice, apoi trefilate, rezultând sârme [1-8].

Aplicarea metodelor clasice de topire prezintă dezavantajul unui control dificil al compoziției chimice, datorită apariției segregării componentelor aliajului în timpul mecanismelor de solidificare. De asemenea, controlul dificil al microstructurii materialului datorită formării grăunților induce neomogenități chimice în lingou. Pentru îndepărtarea acestor neomogenități, după solidificare este necesară aplicarea unei deformări la cald cum ar fi: forjare, matrițare sau laminare pentru a sparge grăunții și a omogeniza lingoul [2, 9].

Modul prin care aliajele NiTi sunt educate depinde de proprietățile dorite. 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 încât dislocațiile să se re-ordonează în poziții stabile [10,11].

Obținerea aliajelor cu memoria formei NiTi prin metalurgia pulberilor prezintă avantajul eliminării operațiilor de deformare plastică [2, 12-23]. Astfel, prin metalurgia pulberilor au fost dezvoltate două procese tehnologice ce presupun activarea mecanică a amestecului de pulberi și densificarea acestora prin extrudare sau forjare, acestea numindu-se activare mecanică prin sinteză radioactivă prin extrudare și activare prin sinteză reactivă prin forjare. Aceste tehnici prezintă avantajul că densificarea și sinteza compușilor intermetalici Ni-Ti se obțin la temperaturi joase printr-un control riguros al reacției [24].

De asemenea, pentru fabricarea aliajelor cu memoria formei de tipul NiTi se mai 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 sinteză asistată prin activarea unui câmp de presiune [24].

După ce s-a obținut semifabricatul dintr-un aliaj cu memoria formei de tipul NiTi, cu secțiunea dorită, este necesară obținerea formei produsului finit. De exemplu, pentru realizarea celor mai răspândite aplicații cum ar fi resorturile din aliaj cu memoria formei

de tipul 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 [2, 12, 13].

Procesul de sinterizare în plasmă de scânteie este activat într-un câmp electric, fapt ce permite obținerea de materiale puternic densificate [12, 13, 23].

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.

Problema 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.

Materiale semifabricate cu memoria formei de tipul NiTi și procedeu de obținere conform invenției, înlătură dezavantajele menționate la procedeele prezentate anterior și permite realizarea scopului propus, 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 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, viteza de măcinare : 250rot/min; mediu de măcinare: eter de petrol; raportul de încărcare bile/pulbere 7:1; dimensiunea bilelor de măcinare : $\Phi = 5-16$ mm; sens de rotație: dublu sens, cu pauză între schimbarea sensului de rotație de 5 min; durata de măcinare: 8 ore sau 15 ore, mediu de lucru: în atmosferă controlată- argon.

Din amestecurile de pulberi 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 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, timpul 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 ms, 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 minute, 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, modul 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 din 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
- ◆ procedeu fiabil, care 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 de materiale cu memoria formei de tipul 50.8%atNi-49.2%atTi 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 10, 12 și 14 mm, unde raportul dintre masa corpurilor de măcinat și masa amestecului de pulberi este de 7:1 și viteza de măcinare de 250 rot/min.

După aceea, o cantitate de 12g din amestecul de pulberi NiTi se introduce într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul 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, viteza de urcare a temperaturii de 20°C/min, timp de menținere de 30 min pe palier, coborâre 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 6,45g/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 de materiale cu memoria formei de tipul 51.5%atNi-48.5%atTi 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 5 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 12g din amestecul de pulberi NiTi se introduce într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul 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

vid la 400°C, viteza de urcare a temperaturii de 20°C/min, timp de menținere de 30 min pe palier, coborâre 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 5,95g/cm³, 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.

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 50.8-51.5%atNi, restul Ti se utilizează pentru aplicații la temperaturi de până la 80°C având proprietăți de superelasticitate sau pseudoelasticitate.

Revendicări

1) Materiale semifabricate din NiTi, pentru aplicații la temperaturi mai mici de 80°C, **caracterizate prin aceea că** materialele compozite sunt obținute prin sinterizare în plasmă prin scânteie (SPS) a amestecului de pulberi cu compoziții cuprinse între 50.8-51.5% atomic Ni și restul Ti, aliate mecanic 8 ore sau 15 ore, după ce o cantitate de amestec aliat mecanic se introduce într-o matriță de grafit de înaltă densitate de formă cilindrică cu diametrul de 20-40 mm, după care se aplică un tratament termic într-un cuptor tubular în argon sau vid, obținându-se materiale cu densitatea cuprinsă între 5.8-6.45g/cm³, microduritatea Vickers cuprinsă între 406-709 HV, modul lui Young cuprins între 42-98 GPa și temperaturile de transformare cuprinse între 2°C până la 50°C.

2) Procedeu de obținere semifabricate de tipul NiTi cu compoziții între 50.8-51.5%atNi, restul Ti, pentru aplicații la temperaturi de până la 80°C, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, semifabricatele de tip NiTi se obțin din amestecuri de pulberi de puritate înaltă de Ni și de Ti cu dimensiunea particulei de 10 μm pentru Ni, respectiv 150 μm pentru Ti, prin aliere mecanică timp de 8 ore sau 15 ore într-o moară planetară cu bile de oțel inoxidabil, cu diametrul bilelor de dimensiuni variabile cuprinse între 4 și 16 mm, unde raportul dintre masa corpurilor de măcinat și masa amestecului de pulberi este 7:1, viteza de măcinare 250 rot/min, în mediu umed de eter de petrol și în argon de puritate 99.9 %, din care se prelevează o cantitate de 8-36 g amestec aliat mecanic de NiTi într-o matriță de grafit de înaltă densitate de formă cilindrică cu diametrul de 20-40 mm se sinterizează în plasmă prin scânteie (SPS), în vid de 10⁻³ Torr, la presiunea de presare de 40-50 MPa, temperatura de sinterizare de 800-900°C, viteză de urcare/coborâre a temperaturii de 100°C/min, timpul 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 ms, pauză între impulsuri de 2 ms, după care materialul compozit 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 minute, cu viteza de încălzire de 20°C/min, răcirea în apă cu gheață după ce cuptorul a atins temperatura de 100°C.