



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00638**

(22) Data de depozit: **13.08.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2014** BOPI nr. **9/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2011 BOPI nr. **3/2011**

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

(72) Inventatori:
• **LUCACI MARIANA, BD.DINICU GOLESCU
NR.39, BL.5, SC.2, ET.5, AP.54, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ENESCU ELENA, DRUMUL TABEREI
NR.64, BL.F 4, SC.5, ET.1, AP.80,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TSAKIRIS VIOLETA,
ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.18, BL.23,
SC.B, ET.4, AP.66, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
KR 100268971 (B1); JPH 06322413 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MATERIALELOR CU MEMORIE
A FORMEI DE TIP COMPUS INTERMETALIC NiTi ALIAT**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor cu memorie a formei, de
tip compus intermetallic NiTi aliat, pentru diverse aplicații practice, industriale: cuplarea a
3 două țevi sau tuburi, dispozitive de prindere sub formă de dibluri sau cleme, actuatori, robo-
tică, motoare termice utilizate în energetică (de exemplu, pentru descărcarea apei provenite
5 de la reactoarele nucleare) sau aplicații în medicină și stomatologie, pentru realizarea unor
dispozitive medicale (stenturi, piese de prindere utilizate în ortopedie, instrumente dentare).

7 Compusul intermetalic, care prezintă proprietăți de memorie a formei, din sistemul
Ni-Ti, este compusul stoichiometric NiTi, un compus specific cu structură ordonată, cu
9 legături complexe între cele două tipuri de atomi și structura cristalină complicată.
Proprietatea de memorie a formei, a acestui compus, se bazează pe faptul că acesta
11 prezintă mai multe faze cristalografice, care suportă transformare reversibilă din una în altă
în lipsa difuziei, transformare care este cunoscută sub numele de transformare martensitică
13 reversibilă. Prin schimbarea structurii cristaline, apar două efecte semnificative, și anume:
fenomenul de memorie a formei și superelasticitatea.

15 Modificarea proprietăților de memorie a formei și deci a proprietăților lor funcționale
se realizează prin utilizarea unor elemente de aliere, care pot determina scăderea sau
17 creșterea temperaturilor de transformare sau pot modifica mărimea histerezisului termic.

De exemplu, substituția Ni cu Fe sau a Ti cu Al, Mn, V sau Cr conduce la scăderea
19 temperaturilor de transformare în aliajele NiTi. Adăosul de Cu are un efect mic în modificarea
temperaturilor de transformare, dar reduce semnificativ histerezisul termic al transformării.
21 Niobiul, din contra, produce lărgirea acestui histerezis. O altă grupă de elemente de aliere
(Pt, Pd, Au, Hf) produce o creștere a temperaturilor de transformare. Introducerea aluminiului
23 conduce la durificarea fazei parentale în aliajele NiTi, îmbunătățindu-le durata de viață și
determină creșterea tensiunii aplicate.

25 Dezavantajul utilizării aliajelor NiTi rezultă din faptul că sunt scumpe, deoarece sunt
câteva dificultăți în obținerea acestora.

27 Metodele clasice de topire au dezavantajul controlului dificil al compoziției chimice,
datorită fenomenelor de segregare a componentelor, apărute la solidificare. De asemenea,
29 este dificil de controlat microstructura materialului obținut, datorită formării grăunților mari și
a dendritelor, care induc neomogenități chimice în lingou. Pentru a îndepărta aceste neomo-
31 genități, este nevoie de utilizarea, după solidificare, a unor procese de deformare la cald: for-
jare, matrițare sau laminare, pentru a sparge grăunții și a omogeniza lingoul. Aceste procese
33 de deformare necesită temperaturi ridicate și viteze de deformare mici, deci durate lungi de
procesare, cu numeroase etape de tratamente termice, intermediare, de lungă durată, care
35 conduc la creșterea consumurilor energetice și la creșterea prețului produsului realizat.

Metodele clasice, de obținere prin metalurgia pulberilor, necesită utilizarea unor
37 pulberi prealiate, care implică realizarea mai întâi a lingoului de aliaj și apoi topirea pentru
obținerea pulberii prealiate prin atomizare. Pe de altă parte, pulberile prealiate de compus
39 intermetalic sunt mai dificil de presat, deoarece acestea sunt dure și fragile.

Utilizarea sintezei reactive a pulberilor elementale, omogenizate și presate, în
41 prealabil, elimină dezavantajele sinterizării clasice. Totuși, această metodă prezintă câteva
dificultăți, cum ar fi: un control dificil al reacției de sinteză a compusului intermetalic, formarea
43 mai multor faze care suferă transformare martensitică, reversibilă, oxidarea materialului în
timpul fabricării și inducerea unei porozități reziduale în produsul rezultat, care afectează
45 proprietățile finale ale materialului.

Este cunoscut, de asemenea, prin documentul **KR 100268971 B1**, un procedeu de
47 obținere a unui aliaj cu memoria formei, tip Ti-Ni-Cu, care, într-o primă fază, realizează un
amestec de pulbere din Ti, Ni și Cu, care este măcinată într-o moară cu bile, în atmosferă

protectoare de gaz inert sau de vid, la o viteză de rotație a morii de 100...350 rot/min, timp de 6...10 h, cu bile de 6...7 mm, din oțel inox, la un raport: pulbere/bile de 1/20...1/50, iar într-o a doua fază, se realizează o tratare termică a aliajului cu memoria formei, tip Ti-Ni-Cu obținut, în gaz inert, la 600°C sau mai mult.	1
De asemenea, documentul JPH 06322413 (A) prezintă un procedeu de îmbinare a două părți din Ni și Ti, prin formarea unui aliaj cu memoria formei, tip Ni-Ti, între ele, dintr-un amestec de pulbere cu 49...52% Ni, și care, în particular, poate include elemente de aliere: Fe, Cr, Al, V, Pd, Mn, Co, Nb sau/și Cu, prin încălzirea electrică și presarea amestecului de pulbere metalică în atmosferă de gaz inert.	3
Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea unor parametri fizici, specifici unui procedeu de obținere a unui aliaj cu memoria formei, tip Ni-Ti aliat, utilizând o fază de măcinare în moară cu bile și o fază de sinteză reactivă, care să elimine dificultățile generale ale metodei de sinteză reactivă, precum controlul dificil al reacției de sinteză a compusului intermetalic.	5
Procedeu conform invenției, de obținere a unui aliaj cu memoria formei, tip Ti-Ni aliat rezolvă această problemă tehnică, prin utilizarea succesivă a măcinării mecanice, în prezența liantului de omogenizare și presare, și a sintezei reactive, pentru obținerea aliajelor NiTi-EA (elemente de aliere, EA = Fe, Cu și Nb), cu proprietăți de memorie a formei, realizând, într-o primă fază, prepararea amestecului de pulberi din pulberi elementale de Ni, Ti, elemente de aliere (EA = Fe, Cu și Nb), având compoziția chimică în procente masice, de 32...49% Ni și 36...46% Ti, la care se adaugă 1...2% liant de omogenizare și presare, apoi măcinarea mecanică a amestecului într-o moară cu bile din oțel inox, în scopul omogenizării acestuia și obținerii unei pulberi mecanocompozite, apoi presarea pulberii mecanocompozite, pentru a se obține comprimate de formă cilindrică sau rectangulară, sinteza reactivă a comprimatelor și, în final, un tratament termic de recoacere, de omogenizare și de calibrare a acestor semifabricate. Măcinarea se realizează la un raport de încărcare: pulbere/bile de 1/5, rotirea bolului morii fiind realizată în ambele sensuri, cu schimbarea sensului la intervale de o oră, cu pauză de 10 min, turația morii fiind aleasă de 250...450 rpm, alierea mecanică fiind realizată timp de 10...20 h, în mediu umed de eter de petrol sau argon pur.	7
Invenția prezintă următoarele avantaje:	9
- utilizarea unor pulberi mecanocompozite cu omogenitate chimică mare, obținute în prima fază;	11
- reducerea fenomenelor de segregare a pulberii, în timpul operației de presare;	13
- reducerea temperaturii de sinteză a compusului intermetalic, aliat;	15
- aplicabilitate la scară industrială largă, pentru orice compoziție de material cu proprietăți de memorie a formei care se obține prin sinteză reactivă;	17
- folosește procesări facile și utilaje specifice metalurgiei pulberilor;	19
- este eficient prin folosirea unor materii prime ieftine și prin realizarea unor consumuri energetice reduse.	21
Invenția este prezentată pe larg, în continuare, printr-un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...4, care reprezintă:	23
- fig. 1, curba de histerezis a efectului de memorie a formei, indus de temperatură;	25
- fig. 2, curba de histerezis a efectului de memorie a formei, indus de o tensiune externă, aplicată la temperatură constantă;	27
- fig. 3, schema fluxului tehnologic, pentru realizarea pulberii mecanocompozite și a materialului cu memorie a formei, conform invenției;	29
- fig. 4, graficul de difracție de raze X, pentru materialul NiTiCu.	31

RO 126126 B1

Procedeul de obținere, conform invenției, constă în prepararea amestecului de pulberi din pulberi elementale de Ni, Ti, elemente de aliere (EA = Fe, Cu și Nb), în anumite proporții și 1...2% masă liant de omogenizare și presare, măcinarea mecanică a amestecului, în scopul omogenizării acestuia și obținerii unei pulberi mecanocompozite, presarea pulberii mecanocompozite, pentru a se obține comprimate de formă cilindrică sau rectangulară, sinteza reactivă a comprimatelor, tratamentul termic de recoacere de omogenizare și calibrarea acestora.

Conform invenției, materialele de pornire pentru măcinare mecanică sunt: pulbere de Ni (10 μm), pulbere de Ti (<100 μm), pulbere de Fe (< 71 μm), pulbere de Cu (<71 μm) și pulbere de Nb (<125 μm) de puritate 99,9%.

La amestecul de pulberi dozate conform compoziției chimice din tabelul 1, se adaugă 1...2% masă liant de omogenizare și presare sau se utilizează mediu umed de eter de petrol, apoi amestecul este supus măcinării mecanice în atmosferă controlată, într-o moară planetară cu bile, la un raport de încărcare pulbere/bile de 1/5.

Mediile de măcinare constau din bile de oțel inoxidabil, cu diametrul de 8, 10 și 12 mm.

Tabelul 1

Compoziția amestecurilor din pulberi elementale de realizare a aliajului NiTiEA

Tip de compoziție	% masă		
	Ni	Ti	EA (Cu, Nb, Fe)
1	32...33	44...44,5	25,5...24 Cu
2	53...54	45...46	0...2 Fe
3	48...49	36...37	14...16 Nb

Mediul de lucru este argonul de puritate 99,99% sau mediul umed de eter de petrol, cu scopul protejării pulberilor împotriva oxidării.

Pentru evitarea depunerii pulberii pe pereții morii și pe corpurile de măcinare, la masa amestecului de pulberi, se introduce 1...2% masă acid stearic sau stearat de zinc, ca liant de omogenizare și presare. Liantul de omogenizare și presare împiedică contactul direct dintre pulberile de diferite componente, preîntâmpinând declanșarea reacției de sinteză în faza de măcinare mecanică intensă și obținerea pulberilor mecanocompozite.

Viteza de rotație a morii este cuprinsă în intervalul 250 ÷ 450 rpm. Rotirea bolului morii se face în dublu sens. Schimbarea sensului de rotație a morii se realizează la intervale de o oră, cu 10 min pauză, la schimbarea sensului de rotație. Durata de aliere mecanică este de 10 și, respectiv, de 20 h. Modul de manevrare a pulberilor, pe întregul flux de procesare, se realizează astfel încât să se preîntâmpine, pe cât posibil, contactul cu aerul.

Se obțin astfel pulberi mecanocompozite din sistemul Ni-Ti-EA, care pot fi utilizate în stare compactată, la obținerea materialelor cu memorie a formei prin procedee de topire, reducând fenomenele de segregare în lingou.

Pulberile mecanocompozite, astfel obținute, sunt presate cu presiuni cuprinse între 3 și 6 tf/cm², în matrițe de presat pulberi având locașul de umplere de formă rectangulară sau cilindrică. Comprimatele obținute sunt supuse apoi unui tratament termic de sinteză reactivă în atmosferă de argon ultrapur, la temperaturi cuprinse între 950 și 1050°C, timp de 1...2 h. Viteza de încălzire la temperatura de sinteză reactivă este de 5...10°C/min. Răcirea se realizează cu cuptorul, în atmosferă protectoare. După tratamentul termic de sinteză reactivă,

RO 126126 B1

comprimatele se supun unui tratament termic de recoacere de omogenizare la 450°C, cu durată de menținere 2...4 h, în atmosferă de argon și apoi se calibrează la presiuni de calibrare mai mari de cel puțin 1,5 ori față de presiunea de compactare.

Temperaturile transformărilor de fază și entalpia transformării, conform tabelului 2, sunt prezentate pentru materialul Ni-Ti-Cu.

Tabelul 2

Temperaturile transformărilor de fază și entalpia transformării

Tip material/condiții de procesare	M _s [K]	M _f [K]	M _s -M _f [K]	ΔH [J/g]	A _s [K]	A _f [K]	A _f -A _s [K]	ΔH [J/g]
1 - Metalurgia pulberilor-clasic	337	294	43		307	345	38	
1 - MM* 10 h, 300 MPa	364	296	50		306	357	51	
1 - MM* 10 h, 400 MPa	364	295	49		306	357	51	
1 - MM* 20 h, 300 MPa	333	300	33	6,76	311	344	33	6,56
1 - MM* 20 h, 400 MPa	333	299	34	7,65	311	344	33	7,83

Notă; * MM - măcinare mecanică

Pentru o durată de măcinare mecanică mai mare (20 h), se obține un domeniu mai îngust de histerezis termic (A_f-M_f = 45°C).

Se obțin astfel, conform procedului, materiale cu memorie a formei, din sistemul Ni -Ti - EA, la temperaturi de sinteză mai mici.

1. Procedeu de obținere a materialelor cu memorie a formei, de tip compus intermetalic NiTi aliat, realizat, într-o primă fază, prin măcinarea mecanică a unui amestec de pulberi de Ni și Ti, aliat cu Cu, Fe sau Nb, într-o moară cu bile din oțel inox, în atmosferă protectoare, urmată de sinteza reactivă și de tratare termică a aliajului cu memoria formei obținut, în gaz inert, **caracterizat prin aceea că** amestecul de pulbere metalică, conținând, în procente masice: 32...49% Ni și 36...46% Ti, aliat cu Cu, Fe sau Nb, este măcinat la un raport de încărcare: pulbere/bile de 1/5, rotirea bolului morii fiind realizată în ambele sensuri, cu schimbarea sensului la intervale de o oră, cu pauză de 10 min, turația morii fiind aleasă de 250...450 rpm, alierea mecanică fiind realizată timp de 10...20 h, în mediu umed de eter de petrol sau argon pur, pentru obținerea unei pulberi compozite.

2. Procedeu de obținere a materialelor cu memorie a formei, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, la amestecul de pulberi menționat, în faza de măcinare, se adaugă un procent masic de 1...2% acid stearic sau stearat de zinc, drept liant de omogenizare și presare.

3. Procedeu de obținere a materialelor cu memorie a formei, conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că**, după realizarea sintezei reactive, faza de tratament termic de detensionare și omogenizare este realizată prin menținere izotermă la 450°C, timp de 2...4 h, în atmosferă de argon și răcire lentă cu cuptorul, după care se aplică o calibrare cu o presiune de 1,5...2 ori din presiunea de compactare.

(51) Int.Cl.
C22C 1/04 (2006.01).
B22F 7/08 (2006.01).
C21D 7/02 (2006.01)

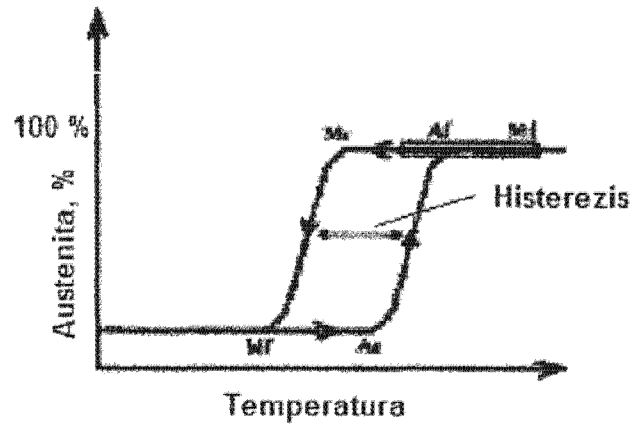


Fig. 1

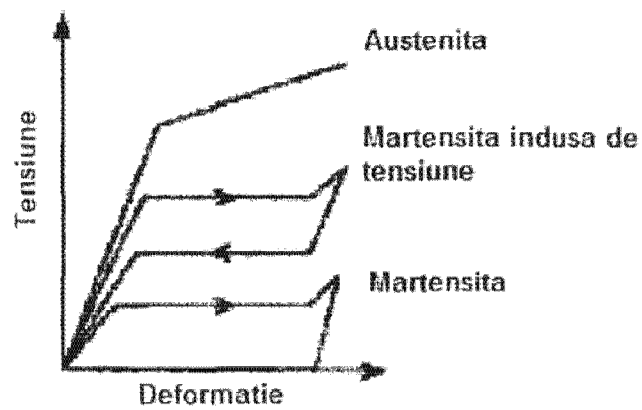


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C22C 1/04 (2006.01),

B22F 7/08 (2006.01),

C21D 7/02 (2006.01)

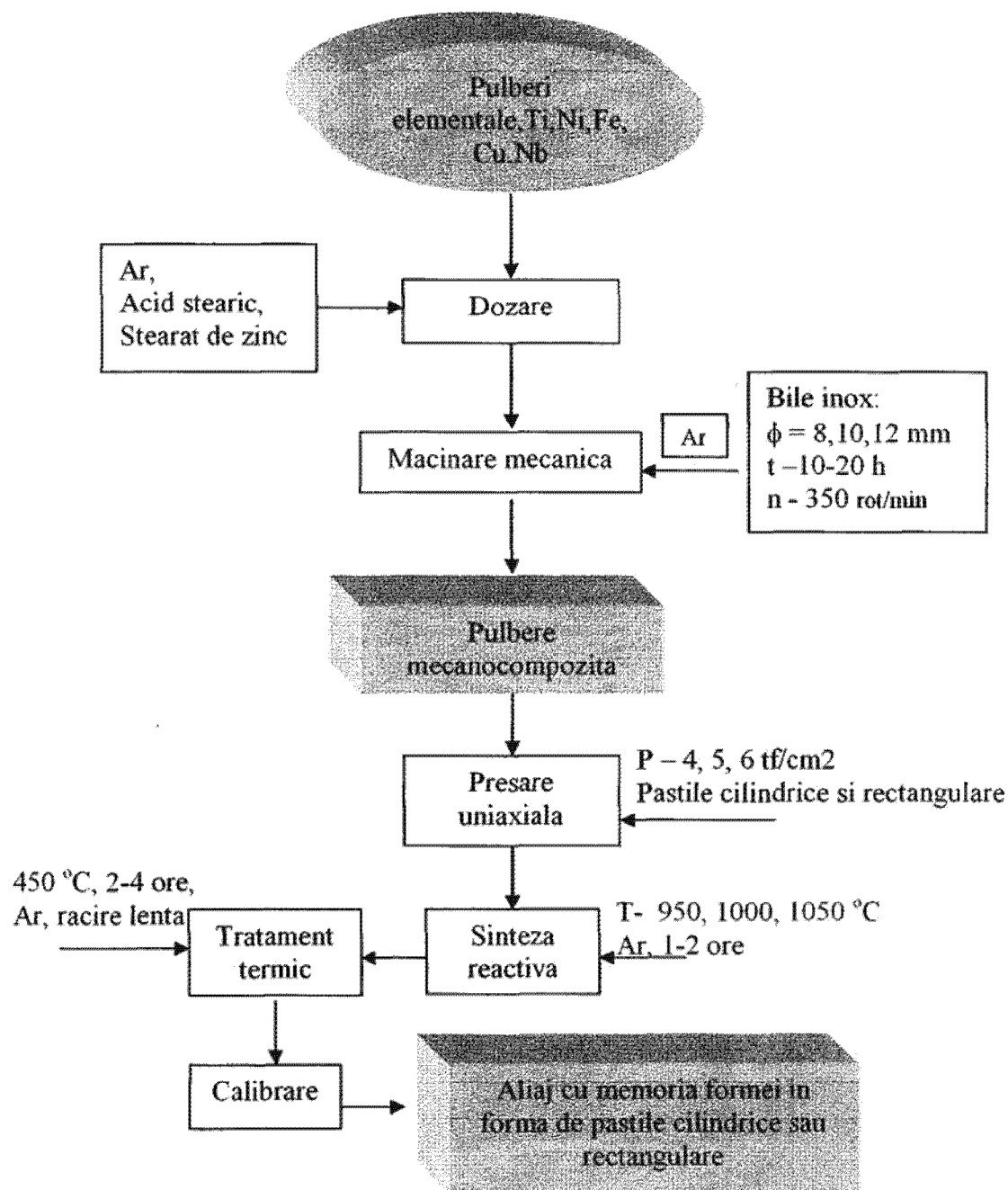


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C22C 1/04 (2006.01);

B22F 7/08 (2006.01);

C21D 7/02 (2006.01)

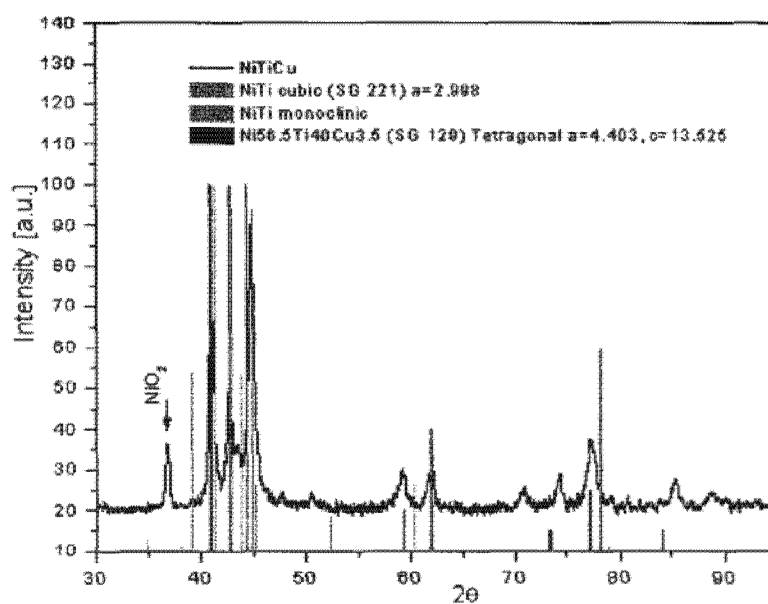


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 639/2014