



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
- DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE
ELECTRICĂ ICPE-CA, SPLAIUL UNIRII
NR.313, SECTOR 3, O.P.77, 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, STR. DRUMUL
TABEREI NR. 64, BL. F4, 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor cu memoria formei de tip compus intermetalic NiTi aliat cu Fe, Cu sau Nb, fiecare având o puritate de 99,9%, prin combinarea procesului de măcinare mecanică cu sinteza reactivă, folosite industrial la cuplarea a două țevi sau tuburi, la confectionarea dispozitivelor de prindere sub formă de cleme sau dibluri, în robotică, la actuatori, la motoarele termice utilizate în industria energetică sau pentru realizarea diferitelor dispozitive utilizate în medicină. Procedeul conform inventiei constă în măcinarea mecanică a unui amestec de pulbericonstituit din 32...49% Ni cu mărimea de grăunte sub 10 µm, și 36...46% Ti cu mărimea de grăunte sub 100 µm, amestecul este aliat cu pulbere de Cu sau Fe cu mărimea grăuntelui sub 71 µm, sau cu pulbere de Nb cu dimensiunea grăuntelui sub 125 µm, la care se mai adaugă și o cantitate de 1...2% acid stearic sau stearat de Zn, ca liant de omogenizare, măcinarea făcându-se într-o moară cu

bolul și corporile de măcinat confectionate din oțel inox, cu raportul de încărcare dintre pulbere și bile de 1/5, măcinarea făcându-se în dublu sens, cu schimbarea sensului de rotire după 1 h de funcționare și o pauză de 10 min; măcinarea se realizează într-un mediu umed de eter sau petrol, și o atmosferă protejată cu argon de 99,9% puritate, la o turătie de 250...450 rot/min, durata de aliere fiind de 10...20 h, în funcție de elementul de aliere, pulberile sunt presate în forme rectangulare sau cilindrice, cu presiuni cuprinse între 3...6 tf/cm², după care se aplică un tratament termic de detensionare și omogenizare, timp de 2...4 h, la o temperatură de 450°C, în atmosferă de argon, cu răcire lentă în cuptor, iar în final se face o calibrare prin presarea materialului cu o presiune de 1,5...2 ori mai mare decât presiunea de compactare.

Revendicări: 3

Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozitivilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDU DE OBTINERE A MATERIALELOR CU MEMORIE A FORMEI DE TIP COMPUS INTERMETALIC NiTi ALIAT

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a materialelor cu memorie a formei de tip compus intermetalic NiTi aliat prin combinarea macinarii mecanice cu sinteza reactiva, care contine unul din urmatoarele elemente de aliere Cu, Fe, Nb, cu aplicatii practice industriale: cuplarea a doua tevi sau tuburi, dispozitive de prindere sub forma de dibruri sau cleme, actuatori, robotica, motoare termice utilizate in energetica (de exemplu pentru descarcarea apei provenite de la reactoarele nucleare) si aplicatii in medicina si stomatologie pentru realizarea diferitelor dispozitive medicale (stenturi, piese de prindere utilizate in ortopedie, instrumente dentare)

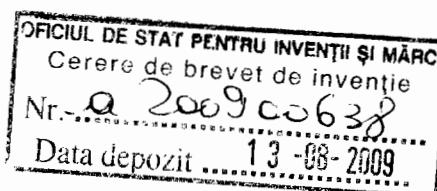
Compusul intermetalic care prezinta proprietati de memorie a formei din sistemul Ni -Ti este compusul stoichiometric NiTi, un compus specific cu structura ordonata, cu legaturi complexe intre cele doua tipuri de atomi si structura cristalina complicata. Proprietatea de memorie a formei a acestui compus se bazeaza pe faptul ca acesta prezinta mai multe faze cristalografice care suporta trasformare reversibila din una in alta in lipsa difuziei, transformare care este cunoscuta sub numele de transformare martensitica reversibila. Prin schimbarea structurii cristaline apar doua efecte semnificative si anume: fenomenul de memorie a formei si superelasticitatea.

Modificarea proprietatilor de memorie a formei si deci a proprietatilor lor functionale, se realizeaza prin utilizarea unor elemente de aliere care pot determina scaderea sau cresterea temperaturilor de transformare sau pot modifica marimea histerezisului termic.

De exemplu, substitutia Ni cu Fe sau a Ti cu Al, Mn, V sau Cr conduce la scaderea temperaturilor de transformare in aliajele NiTi. Adosul de Cu are un efect mic in modificarea temperaturilor de transformare dar reduce semnificativ histerezisul termic al transformarii. [1]. Nb, din contra produce largirea acestui histerezis. O alta grupa de elemente de aliere (Pt, Pd, Au, Hf) produce o crestere a temperaturilor de transformare [2,3]. Introducerea Al conduce la durificarea fazei parentale in aliajele NiTi imbunatatindu-le durata de viata si determina cresterea tensiunii aplicate. [4].

Dezavantaje: aliajele NiTi sunt scumpe deoarece sunt cateva dificultati in obtinerea lor.

Metodele clasice de topire au dezavantajul controlului dificil al compositiei chimice datorita fenomenelor de segregare a componentelor aparute la solidificare. De asemenea, este dificil de controlat microstructura materialului obtinut datorita formarrii grauntilor mari si a dendritelor care induc neomogenitati chimice in lingou. Pentru a indeparta aceste neomogenitati, este nevoie de utilizarea dupa solidificare, a unor procese de deformare la cald: forjare, matriitare sau laminare pentru a sparge grauntii si a omogeniza lingoul. Aceste procese de deformare necesita temperaturi ridicate si viteze de deformare mici deci durete lungi de procesare cu numeroase etape de tratamente termice



intermediare de lunga durata care conduc la cresterea consumurilor energetice si la cresterea pretului produsului realizat.

Metodele clasice de obtinere prin metalurgia pulberilor, necesita utilizarea unor pulberi pre-aliate, care implica realizarea mai intai a lingoului de aliaj si apoi topirea pentru obtinerea pulberii pre-aliate prin atomizare. Pe de alta parte, pulberile pre-aliate de compus intermetallic sunt mai difficult de presat deoarece acestea sunt dure si fragile.

Utilizarea sintezei reactive a pulberilor elementale omogenizate si presate in prealabil, elimina dezavantajele sinterizarii clasice. Totusi, aceasta metoda prezinta cateva dificultati, cum ar fi: un control difficult al reactiei de sinteza a compusului intermetallic, formarea mai multor faze care sufera transformare martensistica reversibila, oxidarea materialului in timpul fabricarii si inducerea unei porozitati reziduale in produsul rezultat, care afecteaza proprietatile finale ale materialului.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in utilizarea succesiva a macinarii mecanice in prezenta liantului de omogenizare si presare, si a sintezei reactive pentru obtinerea aliajelor NiTi-EA (elemente de aliere, EA = Fe, Cu, Nb) cu proprietati de memorie a formei, conform fluxului tehnologic din fig.3.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca consta in prepararea amestecului de pulberi din pulberi elementale de Ni, Ti, elemente de aliere (EA= Fe,Cu,Nb) avand compozitia chimica din tabelul 1 la care se adauga 1-2% din masa amestecului de pubere a unui liant de omogenizare si presare, apoi macinarea mecanica a amestecului in scopul omogenizarii acestuia si obtinerii unei pulberi mecanocompozite, presarea pulberii mecanocompozite pentru a se obtine comprimate de forma cilindrica sau rectangulara, sinteza reactiva a comprimatelor, tratamentul termic de recoacere de omogenizare si calibrarea acestora.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

Obtinerea unor pulberi mecanocompozite cu omogenitate chimica mare.

Reducerea fenomenelor de segregare a pulberii in timpul operatiei de presare.

Reducerea temperaturii de sinteza a compusului intermetallic aliat.

Procedeul este aplicabil la scara industriala pentru orice componetie de material cu proprietati de memorie a formei care se obtine prin sinteza reactiva.

Foloseste procesari facili si utilaje specifice metalurgiei pulberilor.

Este eficient prin folosirea unor materii prime ieftine si prin realizarea unor consumuri energetice reduse.

Se obtin pulberi mecanocompozite din sistemul Ni-Ti-EA care pot fi utilizate in stare compactata la obtinerea materialelor cu memorie a formei prin procedee de topire, reducand fenomenele de segregare in lingou.

Se obtin materiale cu memorie a formei din sistemul Ni -Ti - EA la temperaturi de sinteza mai mici.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei, in legatura cu fig. 1-4 care reprezinta:

Fig.1 Efectul de memorie a formei indus de temperatura

Fig.2 Efectul de memorie a formei indus de o tensiune externa aplicata la temperatura constanta

Fig.3 Fluxul tehnologic pentru realizarea pulberii mecanocompozite si a materialului cu memorie a formei conform inventiei

Fig.4. Graficul de difractie de raze X pentru materialul NiTiCu

Conform inventiei, materialele de pornire pentru macinare mecanica sunt: pulbere de Ni ($10 \mu\text{m}$), pulbere de Ti ($<100 \mu\text{m}$), pulbere de Fe ($< 71 \mu\text{m}$), pulbere de Cu ($<71 \mu\text{m}$) si pulbere de Nb ($<125 \mu\text{m}$), de puritate 99,9%. Amestecurile de pulberi dozate conform compozitiei chimice din tabelul 1 la care se adauga 1-2 % masa liant de omogenizare si presare sau se utilizeaza mediu umed de eter de petrol, sunt supuse macinarii mecanice in atmosfera controlata intr-o moara planetara cu bile. Mediile de macinare constau din bile de otel inoxidabil cu diametrul de 8, 10 si 12 mm. Raportul de incarcare pulbere – bile este de 1:5.

Tabel 1. Compozitiile chimice ale amestecurilor din pulberi elementale utilizate pentru realizarea materialelor cu memoria formei

Tip compositie	%masa		
	Ni	Ti	EA (Cu, Nb, Fe)
1	32...33	44 – 44,5	22,5...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 mediu umed de eter de petrol, cu scopul protejarii pulberilor impotriva oxidarii.

Pentru evitarea depunerii pulberii pe peretii morii si pe corpurile de macinare, la masa amestecului de pulberi se introduce 1 – 2 % masa acid stearic sau stearat de zinc ca liant de omogenizare si presare. Liantul de omogenizare si presare impiedica contactul direct dintre pulberile de diferite componente preintimpinand declansarea reactiei de sinteza in faza de macinare mecanica intensa si obtinerea pulberilor mecanocompozite.

Viteza de rotatie a morii este cuprinsa in intervalul 250 – 450 rpm. Rotirea bolului morii se face in dublu sens. Schimbarea sensului de rotatie a morii se realizeaza la intervale de 1 ora, cu 10 minute pauza la schimbarea sensului de rotatie. Durata de aliere mecanica este de 10 si respectiv 20 ore. Modul de manevrare a pulberilor pe intregul flux de procesare se realizeaza astfel incat sa se preintampine, pe cat posibil, contactul cu aerul.

Pulberile mecanocompozite astfel obtinute sunt presate cu presiuni cuprinse intre 3 si 6 tf/cm^2 in matrie de presat pulberi avand locasul de umplere de forma rectangulara sau cilindrica. Comprimatele obtinute sunt supuse apoi unui tratament termic de sinteza reactiva in atmosfera de argon ultrapur la temperaturi cuprinse intre 950 si 1050 °C, timp de 1 - 2 ore. Viteza de incalzire la temperatura de sinteza reactiva este de 5 – 10 °C/min. Racirea se realizeaza cu cuptorul, in atmosfera protectoare. Dupa tratamentul termic de sinteza reactiva, comprimatele se supun unui tratament termic de recoacere de omogenizare la 450 °C, cu durata de mentinere 2-4 ore, in atmosfera de argon si apoi se calibreaza la presiuni de calibrare mai mari de cel putin 1,5 ori fata de presiunea

de compactare.

Temperaturile transformarilor de faza si entalpia transformarii, conform tabelului 2, sunt prezentate pentru materialul Ni-Ti-Cu. Pentru o durata de macinare mecanica mai mare (20 ore) se obtine un domeniu mai ingust de histerezis termic ($A_f - M_f = 45^{\circ}C$).

Tabelul 2. Temperaturile transformarilor de faza si entalpia transformarii

Tip material/conditii de procesare	Ms [K]	Mf [K]	Ms-Mf [K]	ΔH [J/g]	As [K]	Af [K]	Af-As [K]	ΔH [J/g]
1- metalurgia pulberilor -clasic	337	294	43		307	345	38	
1- MM* 10 ore, 300 MPa	346	296	50		306	357	51	
1- MM *10 ore, 400 MPa	346	295	49		306	357	51	
1- MM* 20 ore, 300 MPa	333	300	33	6,76	311	344	33	6,56
1- MM* 20 ore, 400 MPa	333	299	34	7,65	311	344	33	7,83

Nota; * MM – macinare mecanica

Procedeul de obtinere conform inventiei, consta in prepararea amestecului de pulberi din pulberi elementale de Ni, Ti, elemente de aliere (EA= Fe,Cu,Nb) in anumite proportii si 1-2% masa liant de omogenizare si presare, macinarea mecanica a amestecului in scopul omogenizarii acestuia si obtinerii unei pulberi mecanocompozite, presarea pulberii mecanocompozite pentru a se obtine comprimate de forma cilindrica sau rectangulara, sinteza reactiva a comprimatelor, tratamentul termic de recoacere de omogenizare si calibrarea acestora.

Revendicari

1. Procedeu de obtinere a materialelor cu memorie a formei de tip compus intermetallic NiTi aliat **caracterizat prin aceea ca**, se macina mecanic un amestec de pulberi cu 32...49 % masa Ni si 36...46 %masa Ti, aliat cu Cu, sau Fe, sau Nb, macinarea mecanica se realizeaza cu urmatorii parametri: bolul morii si corpurile de macinat sunt confectionate din otel inox, raportul de incarcare pulbere –bile este 1:5, modul de rotire a bolului morii – in dublu sens, schimbarea sensului de rotatie a morii se realizeaza la intervale de 1 ora, cu 10 minute pauza la schimbarea sensului de rotatie, turatie moara 250-450 rpm, durata de aliere mecanica – 10 - 20 ore, mediu de macinare umed, (eter de petrol) sau argon de puritate 99,99 %, se obtine o pulbere mecanocompozita.
2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, la amestecul de pulberi se adauga un procent de 1-2 % acid stearic sau stearat de zinc care este liant de omogenizare si presare din masa amestecului de pulbere.
3. Procedeu conform revendicarii 1 si 2, **caracterizat prin aceea ca**, dupa sinteza reactiva se aplica un tratament termic de detensionare si omogenizare ce consta din mentinere izoterma la 450 °C timp de 2-4 ore in atmosfera de argon si racire lenta cu cuptorul, dupa care se aplica o calibrare cu o presiune de 1,5 ...2 ori din presiunea de compactare.

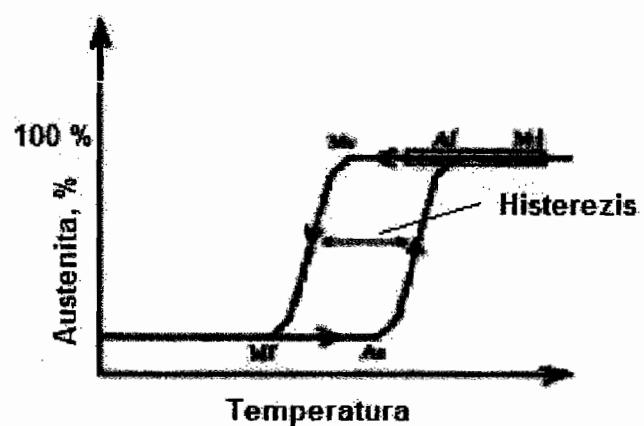


Fig.1

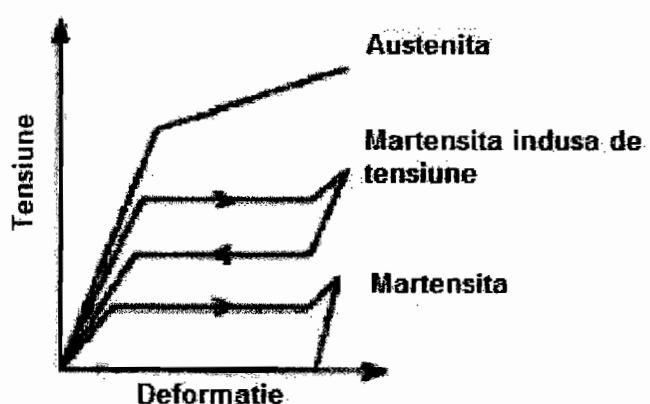


Fig. 2.

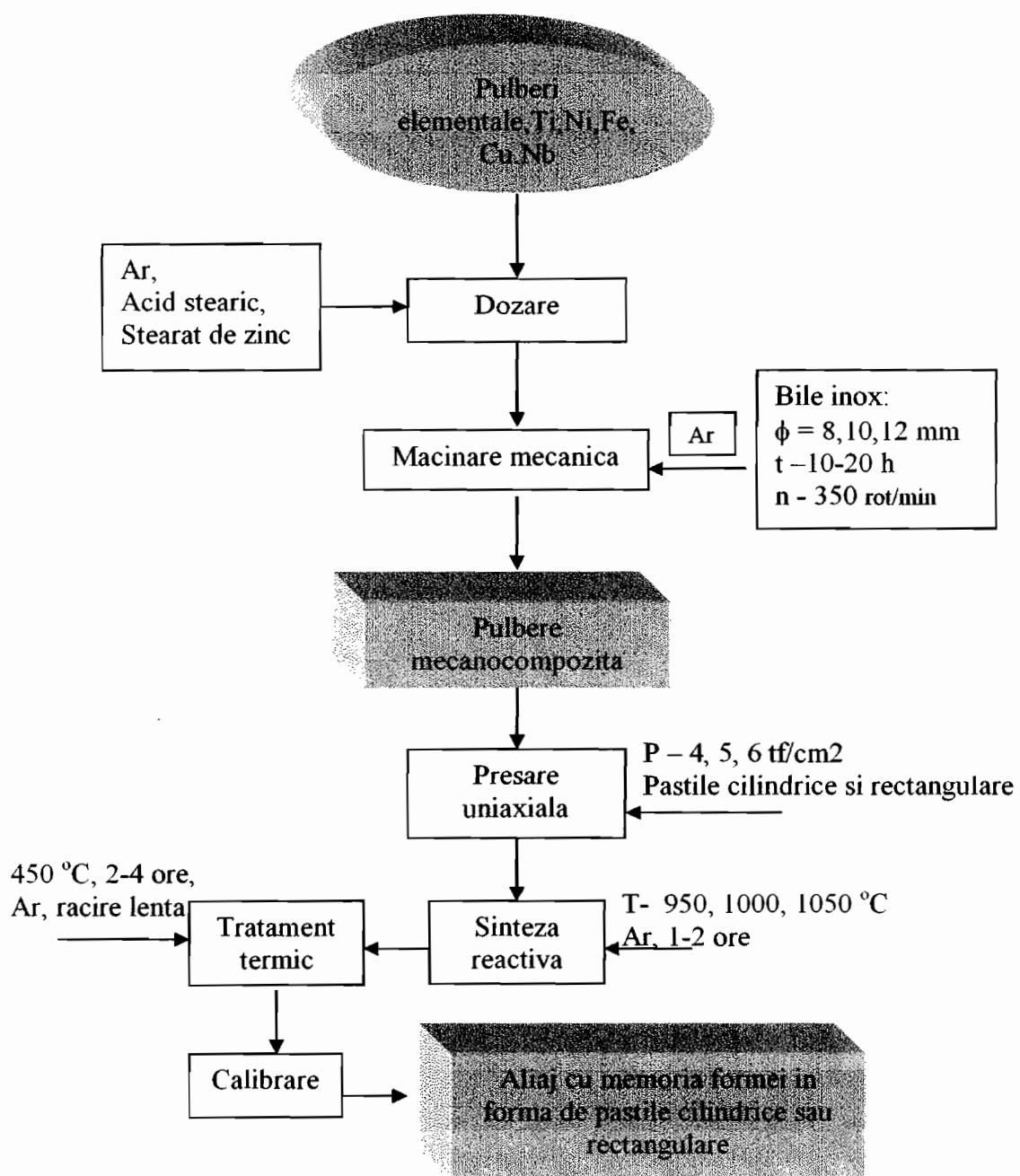


Fig. 3.

Q-2009-00638--
13-08-2009

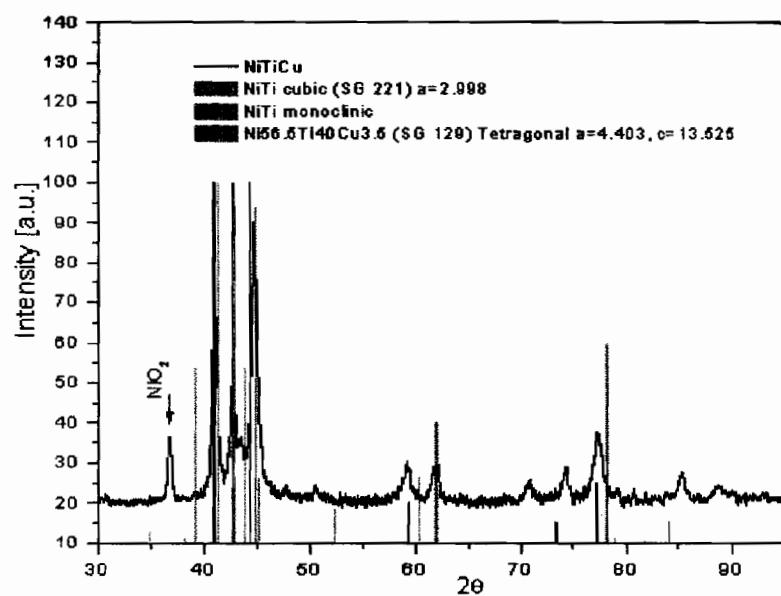


Fig.4.