



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00669

(22) Data de depozit: 24/10/2022

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. 4/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR,
NR.405A, CP.MG-7, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• TOLEA FELICIA, BD.GENERAL VASILE
MILEA NR.6, BL.A4, SC.B, ET.3, AP.36,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• SOFRONIE MIHAELA, STR.SOLDAT ENE
MODORAN NR.3, BL.M93B, SC.1, ET.3,
AP.17, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• POPESCU BOGDAN, PRELUNGIREA
GHENCEA, NR.45, BL.C3, SC.A, ET.5,
AP.33, BRAGADIRU, IF, RO;
• ENCULESCU MARIA-MONICA,
STR.DESPINA DOAMNA NR.20, CURTEA
DE ARGEȘ, AG, RO;
• TOLEA MUGUREL, BD.G-RAL VASILE
MILEA, NR.6, BL.A4, SC.B, ET.3, AP.36,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) ALIAJE HEUSLER SUB FORMĂ DE BENZI METALICE
POLICRISTALINE RĂCITE ULTRARAPID PE BAZĂ DE
NICHEL, FIER, GALIU CU SUBSTITUȚII DE COBALT SAU
ALUMINIU CARE PREZINTĂ MEMORIA FORMEI ȘI EFECTUL
DE MEMORIE TERMICĂ SIMPLU ȘI MULTIPLU. PROCEDEU
DE OBȚINERE AL AC ESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la aliaje Heusler cu memoria formei și efect de memorie termică, având forma unor benzi metalice policristaline cu grosimea de 20 μm, cu conținut de Ni, Fe și Ga ca elemente majoritare și cu Co sau Al ca elemente de substituție, aliajele fiind utilizate ca detectori de temperatură, și la un procedeu de obținere a acestora. Aliajele conform invenției au următoarele compoziții exprimate în procente atomice:

a) $Ni_{53}Fe_{21}Ga_{26}$ și prezintă temperaturile de transformare martensitică $M_s=12^{\circ}C$, $M_f=-7^{\circ}C$, $A_s=12,4^{\circ}C$, $A_f=28^{\circ}C$ și căldura de transformare $Q = 2,68$ j/kgK, are un EAT simplu la temperatura de $22^{\circ}C$ și EAT multiplu la temperaturi de $25^{\circ}C$, $23^{\circ}C$ și $21^{\circ}C$;

b) $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ și prezintă $M_s=30^{\circ}C$, $M_f=19,4^{\circ}C$, $A_s=22^{\circ}C$, $A_f=49^{\circ}C$ și căldura de transformare $Q = 2,34$ j/kgK, după tratamentul termic de 1 h la $400^{\circ}C$ temperaturile specifice TM sunt: $M_s=18,3^{\circ}C$, $M_f=8,5^{\circ}C$, $A_s=13^{\circ}C$, $A_f=28^{\circ}C$ și căldura de transformare $Q = 3,82$ j/kgK;

c) $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$ și prezintă $M_s=109^{\circ}C$, $M_f=76^{\circ}C$, $A_s=104,3^{\circ}C$, $A_f=128^{\circ}C$ și căldura de transformare $Q = 2,34$ j/kgK, iar după tratamentul termic timp de 1 h la $400^{\circ}C$ au următoarele temperaturi specifice: $M_s=104,5^{\circ}C$, $M_f=63,6^{\circ}C$, $A_s=82^{\circ}C$, $A_f=117^{\circ}C$ și căldura de transformare $Q = 2,96$ j/kgK. Procedeu conform invenției constă în topirea de 4 ori a metalelor de puritate 99,999% într-un cuptor electric, urmată de solidificarea ultrarapidă a topiturii pe un tambur rotitor de cupru cu diametrul de 20 cm răcit cu apă care se rotește cu 20 m/s, aliajele topite în radiofrecvență fiind ejectate, printr-un orificiu de 0,5 mm al unui tub de cuarț aflat între spirele inductorului prin care circulă curentul de radiofrecvență, direct pe tamburul rotitor de Cu răcit cu apă prin aplicarea unei suprapresiuni de Ar de puritate 99,9999% de 0,4 atm, benzile de aliaj fiind supuse la final unui tratament termic în vid de 10^{-6} mbar timp de 1 oră la $400^{\circ}C$.

Revendicări: 4
Figuri: 5

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



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 ep 669
Data depozit 24-10-2022	

DESCRIERE:

Titlu: ALIAJE HEUSLER SUB FORMA DE BENZI METALICE POLICRISTALINE RACITE ULTRARAPID PE BAZA DE NICHEL, FIER, GALIU CU SUBSTITUTII DE COBALT SAU ALUMINIU CARE PREZINTA MEMORIA FORMEI SI EFECTUL DE MEMORIE TERMICA SIMPLU SI MULTIPLU. PROCEDEU DE OBTINERE AL ACESTORA.

Prezenta invenție se referă la benzi metalice policristaline obținute prin racirea ultrarapidă a aliajelor topite pe roata de cupru care se rotește cu o viteză de 20m/s, procedeul de obținere este descris conform invenției. Aceste benzi metalice solidificate ultrarapid prezintă efectul de memoria formei și pentru prima dată, am evidențiat și efectul de memorie termică în aceste aliaje cu compozițiile stoichiometrice: $Ni_{53}Fe_{21}Ga_{26}$, $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ și $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$.

Efectul de memoria formei este asociat unei tranziții de fază solid-solid de ordinul întâi între o fază de simetrie înaltă și temperatură înaltă (austenită) și o fază de temperatură scăzută și simetrie joasă – transformarea martensitică (TM). La răcirea aliajului, atomii se deplasează în mod cooperant, reducând simetria fazei de bază cu structura cubică de la temperatură înaltă (austenită) și formând faza martensitică de temperatură joasă. TM directă și inversă este efectuată între patru temperaturi caracteristice, martensite start (M_s) - martensite final (M_f) și, respectiv, austenite start (A_s) - austenite final (A_f). Entalpia scăzută și natura nedifuzivă a TM face posibilă inducerea tranziției de fază prin aplicarea presiunii sau pur și simplu prin îndoirea materialului. În cazul din urmă, la încălzirea zonei îndoite, are loc tranziția de fază inversă și materialul își revine forma inițială, și de aici vine denumirea: aliaje cu memoria formei (AMF), care au găsit o arie vastă de aplicații (see, e.g. **J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, Materials and Design 56 (2014) 1078. and 12 T. Luchetti, A. Zanella, M. Biasiotto, and A. Saccagno, JMEPEG 18 (2009), 717.**) O proprietate intrigantă - și până acum nu pe deplin înțeleasă - a AMF este efectul de memorie termică (EMT). Aliajele cu memoria formei memorează una sau mai multe temperaturi la care transformarea martensită-austenită a fost oprită înainte de finalizare, memoria manifestându-se ca scăderi specifice în scanările calorimetrice ulterioare. În acest brevet, raportăm EMT în Ni-Fe-Ga cu substitutii de Co sau Al sub forma de benzi metalice policristaline, cu compoziții stoichiometrice pentru care nu a mai fost evidențiat acest fenomen niciodată. Pe scurt, efectul de memorie a temperaturii (numit și „oprire termică” sau „arest termic”) constă în capacitatea aliajului de a memora una sau mai multe tranziții de fază incomplete anterioare, așa cum este descris în cele ce urmează: la pasul I: o tranziție de fază de la martensită la austenită este „oprită” înainte de finalizare pe încălzire la o temperatură de arest termic „ T_A ” (neapărat, $A_s < T_A < A_f$). Pasul II, o transformare de la A la M se realizează prin răcire, și în final la pasul III o transformare completă de la M la A. În această transformare finală, semnalul calorimetric arată o scădere la o temperatură apropiată de T_A la care tranziția de fază a fost oprită anterior la etapa I (vezi **Fig. 3, 4 și 5**).

Mentionam ca AMF de la revendicarile 1, 2, 3, obținute prin metoda descrisă la revendicarea 4 pot fi folosite ca detectori de temperatură. Materialele trebuie să aiba transformarea martensitică în jur de temperatura camerei sau la temperaturi mai mari decât aceasta, apoi o supraîncălzire îi va ridica temperatura care poate induce transformarea parțială austenitică (etapa I descrisă mai sus), temperatura maximă atinsă fiind detectabilă prin o scanare calorimetrică ulterioară efectuată în laborator.

Director general INCDPM
Dr. Ionuț Marius Enculescu



Efectul de memorie termică (EMT) prezentat de AMF [K. Madangopal, S. Banerjee, S. Lele, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994), 1875; K. Madangopal, *Scripta Mater.* 53 (2005), 875.; Z.G. Wanga, X.T. Zua, Y.Q. Fub, *Mater. Sci. Eng. A390* (2005), 400.; T. Kurita, H. Matsumoto, K. Sakamoto, H. Abe, *Journal of Alloys and Compounds* 400 (2005), 92.; X.M. He, J.H. Xiang, M.S. Li, S.W. Duo, S.B. Guo, R.F. Zhang, L.J. Rong, *Journal of Alloys and Compounds* 422 (2006), 338.; Z.G. Wang, X.T. Zu, S. Zhu, L.M. Wang, *Mater. Lett.* 59 (2005), 491.; Z. Wang, X. Zu, Y. Fu, *Int. J. Smart and Nano Mat.* 2 (2011), 101.; G. Airoidi, A. Corsi, and R. Riva, *Scripta Mater.* 36 (1997), 1273.; J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. No, A.Lopez-Echarri, J. San Juan, *J.Appl.Phys.* 107 (2010), 083518.; J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. No, A.Lopez-Echarri, J. San Juan, *Acta Mater.* 56 (2008), 6283.] face posibil ca o mică bucată de AMF să îndeplinească sarcinile termometrelor convenționale. Încălzirea unor astfel de materiale în intervalul tranziției lor de fază solidă poate duce la modificări persistente care supraviețuiesc răcirii ulterioare. În etapa de investigare, o scanare calorimetrică efectuată în laborator poate dezvălui temperatura maximă de încălzire, a cărei semnătură este o scădere a semnalului calorimetric. Figurile 3, 4 și 5 exemplifică mecanismul, așa cum va fi detaliat mai jos. În particular, în lucrarea experimentală [F. Tolea, M. Tolea, M. Valeanu, *Solid State Comm.* 257 (2017), 36.] am arătat pentru prima dată, din cunoștințele noastre, că aliajul $Ni_{56}Fe_{16}Ga_{28}$, preparat ca benzi racite ultrarapid din topitura, prezintă proprietăți de înregistrare a temperaturilor simple și multiple, efectul fiind absent în aliajul sub forma masivă. Acest brevet evidențiază efectul simplu și multiplu de memorie termică pe compoziții noi, menționate la revendicările 1, 2 și 3 și obținute prin procedeul revendicat la punctul 4. Din cunoștințele noastre, utilizarea TME pentru monitorizarea temperaturii a fost sugerată doar în câteva lucrări recente [C. Tang, T.X. Wang, W.M. Huang, L. Sun, X.Y. Gao, *Sensors and Actuators A: Physical* 238 (2016), 337.; T.X. Wang, W.M. Huang, *Shap. Mem. Superelasticity*, 3 (2017), 414.], cu toate acestea, pe o singură compoziție NiTi. Alte studii recente legate de proprietățile termice ale SMAS pot fi găsite în, de ex. [Isabel Ruiz-Larrea et al., *Metals* 8 (2018), 246.; Zhong Xun Khoo et al., *Materials* 11,(2018), 519.; A.Ferrari, A. Paulsen, J.Frenzel, J. Rogal, G. Eggeler, and R. Drautz, *Phys. Rev. Materials* 2 (2018), 073609.; C Costache, V Apostol, B Pricop, N-M Lohan, R I Comaneci and L-G Bujoreanu *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 591 (2019) 012011.]

Problema tehnică obiectivă pe care urmărește să o rezolve invenția constă în elaborarea unor benzi metalice policristaline solidificate ultrarapid de tip Ni-Fe-Ga, care să prezinte efectul de memorie termică. Totodată, pentru a induce ordonarea atomică și a crește căldura de reacție a transformării martensitice, probele au fost tratate termic în vid la 400°C timp de 1h. Soluția la această problemă tehnică o reprezintă materialele realizate conform revendicărilor 1, 2 și 3 ale invenției care sunt alcătuite din benzi metalice solidificate ultrarapid pe tambur rotitor cu compozițiile respective:

1. Aliajul $Ni_{53}Fe_{21}Ga_{26}$ sub forma de benzi solidificate ultrarapid din topitura (denumite benzi AP) prezintă temperaturile de transformare martensitică $M_s=12$ °C, $M_f=-7$ °C, $A_s=12.4$ °C, $A_f=28$ °C și căldura de transformare $Q=2.68$ J/kgK, după cum au fost determinate din Analiza Termică Diferențială. Pe aliajul cu această compoziție a fost evidențiat EAT simplu la temperatură de 22°C și EAT multiplu la temperaturile 25 °C, 23 °C și 21 °C.

Director general INCDPM
Dr. Ionuț Marin Enculescu



4

2. Aliajul Heusler $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Co}_1\text{Ga}_{26}$ este caracterizat de temperaturile de TM: $M_s=30$ °C, $M_f=19.4$ °C, $A_s=22$ °C, $A_f=49$ °C și caldura de transformare $Q=2.41$ J/kgK. După tratamentul termic de 1h la 400 °C, temperaturile specific TM sunt: $M_s=18.3$ °C, $M_f=8.5$ °C, $A_s=13$ °C, $A_f=28$ °C și caldura de transformare $Q=3.82$ J/kgK. Pentru aliajul $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Co}_1\text{Ga}_{26}$ tratat termic am evidențiat EAT la temperaturile de 21 °C și 24 °C.

3. Benzile AP cu compoziția $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Al}_3\text{Ga}_{22}$ sunt caracterizate de următoarele temperaturi: $M_s=109$ °C, $M_f=76$ °C, $A_s=104.3$ °C, $A_f=128$ °C și caldura de transformare $Q=2.34$ J/kgK. Iar benzile tratate termic timp de 1h la 400 °C au o transformare martensitică cu următoarele temperaturi specifice: $M_s=104.5$ °C, $M_f=63.6$ °C, $A_s=82$ °C, $A_f=117$ °C și caldura de transformare $Q=2.96$ J/kgK. Pentru această compoziție a fost evidențiat EAT simplu la temperatură de 122 °C pentru benzile AP și respective la 105 °C pentru benzile tratate termic.

Revendicarea 4 a invenției care constă în metoda de obținere a aliajelor policristaline sub forma de benzi metalice. Mai întâi, metalelor constituente de puritate 99.9999% conform compozițiilor stoichiometrice dorite și specificate la revendicările 1, 2 și 3 au fost topite în cuptorul cu arc electric, în atmosferă protectoare de Argon de puritate 99.9999%. Aliajele sub forma masivă obținute au fost retopite în arc electric de cinci ori pentru a se asigura omogenitatea acestora și ulterior au fost tratate termic în vid de 10^{-6} mbar pentru 25h la o temperatură de 1223 K și ulterior racite în apă cu gheață. Aliajele masive, procesate după cum am descris mai sus, au fost apoi topite inductiv, sub atmosfera protectoare de argon, în fiole de cuarț așezate între spirele inductorului prin care circulă curentul de radiofrecvență și supuse metodei de racire ultrarapidă din topitura folosind instrumentul Buhler Melt Spinning. Astfel, aliajele topite au fost ejectate prin orificiul de 0.5 mm al fiolei de cuarț prin aplicarea unei suprapresiuni de 0.4 atm de Argon direct pe tamburul rotitor de cupru (al cărui diametru este de 20 cm) răcit cu apă și a cărui viteză de rotație a fost de 20m/s. Au fost obținute benzi metalice policristaline de aproximativ 20 μm grosime și 2 mm lățime. Determinarea temperaturilor caracteristice transformării martensitice s-a făcut prin scanările DSC la o rată de 20K/min în atmosferă protectoare He, folosind calorimetrul Netzsch DSC 204 F1, cu Proteus Software.

Materialele realizate conform invenției prezintă efect de memoria formei termoelastice și reversibil, după cum este evidențiat de Figurile 3, 4 și 5. Mai mult, acestea prezintă și efectul de memorie termică (care este marcat în Figura 3 cu săgeți de culoare magenta, iar în Figurile 4 și 5 cu săgeți de culoare roșie). Prin urmare, materialele realizate și specificate la revendicările 1, 2 și 3 ale invenției, sub forma de benzi metalice policristaline solidificate ultrarapid NiFeGa cu substituții de Co sau Al și care au fost obținute conform procedurii descris în revendicarea 4 a invenției prezintă avantaje evidente față de materialele prezentate anterior în literatură și rezolvă problemele tehnice obiective propuse în prezenta descriere a invenției deoarece:

- (1) Materialele ce fac obiectul revendicărilor invenției prezintă efectul de memorie termică, în literatură acest efect nefiind evidențiat până acum pe aceste compoziții.
- (2) Procedura ce face obiectul revendicării invenției este simplă, rapidă și ieftină (spre deosebire de depunerea în vid sau metodele electrochimice).
- (3) Materialele ce fac obiectul revendicărilor invenției prezintă un transfer termic ridicat, data fiind grosimea lor de maxim 20 μm .

Se dau, mai jos, 3 exemple de realizare a aliajelor Heusler sub forma de benzi solidificate ultrarapid, conform invenției, în legătură și cu Figurile 1, 2, 3, 4 și 5 care reprezintă:

Director General INCDFM
Dr. Ionuț Marius Enculescu



-**Fig. 1**, Imagini SEM pentru: (a) – benzile metalice solidificate ultrarapid cu compoziția $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ solidificate ultrarapid conform procedurii descris în exemplul 2 și în revendicarea 4 a invenției și care reprezintă materialul descris în revendicarea 2 a invenției; (b) - benzi metalice cu compoziția $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$ solidificate ultrarapid conform procedurii descris în exemplul 3 și în revendicarea 4 a invenției și care reprezintă materialul descris în revendicarea 3 a invenției.

-**Fig. 2**, a) Difractogramele de Raze X înregistrate la temperatura camerei pentru aliajul $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ sub forma de benzi AP și benzi tratate termic 1h la 400 °C; b) Acelasi lucru pentru aliajul $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$, conform procedurii descris în exemplul 2 și respective 3 și în revendicarea 4 a invenției și care reprezintă materialul descrise în revendicarile 2 și 3 ale invenției.

-**Fig. 3**, a) Transformarea martensitica și efectul simplu de memorie termica evidentiate prin Analiza Termica Diferentiala pentru benzile racite ultrarapid AP cu compozitia $Ni_{53}Fe_{21}Ga_{26}$; b) efectul de memorie termica multiplu pentru aceleasi benzi in stare AP, conform procedurii descris în exemplul 1 și în revendicarea 4 a invenției și care reprezintă materialul descrise în revendicarea 1 a invenției.

- **Fig. 4**, a) Transformarea martensitica și efectul simplu de memorie termica evidentiate prin Analiza Termica Diferentiala pentru benzile racite ultrarapid AP cu compozitia $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$; b) Acelasi lucru pentru benzile tratate termic 1h/400°C, conform procedurii descris în exemplul 2 și în revendicarea 4 a invenției și care reprezintă materialul descrise în revendicarea 2 a invenției.

- **Fig. 5**, a) Transformarea martensitica și efectul simplu de memorie termica evidentiate prin Analiza Termica Diferentiala pentru benzile racite ultrarapid AP cu compozitia $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$; b) Acelasi lucru pentru benzile tratate termic 1h/400°C, conform procedurii descris în exemplul 3 și în revendicarea 4 a invenției și care reprezintă materialul descrise în revendicarea 3 a invenției.

Exemplu 1

În primă etapă s-au topit metalele constitutive de puritate 99.99% conform compoziției stoichiometrice $Ni_{53}Fe_{21}Ga_{26}$ în atmosferă de argon de puritate 99.9999% în cuptor cu arc electric. Pentru a se asigura omogenitatea materialului probele s-au topit de 5 ori. Aliajul cu compoziția $Ni_{53}Fe_{21}Ga_{26}$ obținut prin topire în arc electric a fost ulterior solidificat ultrarapid pe tambur rotitor de cupru cu diametru de 20 cm răcit cu apă care se rotește cu 2500 rotații/minut. Aliajele topite în radiofrecvență au fost ejectate, printr-un orificiu de 0.5 mm al tubului de cuarț aflat între spirele inductorului în care circula curentul de radiofrecvență, cu o suprapresiune de argon (puritate 99.9999%) de 0.4 atm direct pe tamburul rotitor de cupru răcit cu apă. Pentru benzile metalice obținute imediat după solidificare ultrarapidă au fost efectuate măsurători de difracție de raze X utilizând un difractometru Bruker D8 Advance, care au evidențiat structura cubica de tip B2 a austenitei. Măsurătorile Analiza Termica Diferentiala (**Fig. 3**) au fost efectuate cu un calorimetru Netzsch DSC 204 F1, cu Proteus Software și au evidențiat că transformarea martensitica este elastica și reversibilă și efectul simplu de memorie termica la temperaturile de 22 °C, respective efectul de arrest multiplu la temperaturile și respective 24°C.

Director general INCDM
Dr. Ionuț Marius Enculescu



Exemplu 2 S-au preparat benzi metalice cu compoziția $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ solidificate ultrarapid prin procedeul descris în Exemplul 1. Aceste benzi au fost tratate termic timp de 1h la $400\text{ }^{\circ}C$ în vederea creșterii ordonării atomice și a caldurii de reacție. Difractogramede de Raze X arată ca acest aliaj sub forma de benzi AP la temperatura camerei are structura cristalină B2 a austenitei și a unei faze secundare cu structura cubica cu fețe centrate (faza γ , cunoscută pentru faptul că crește ductilitatea). Tratatul termic determină ordonarea atomică, evidențiată de reflexiile [111], [311] și [333] ale austenitei ordonate de tip $L2_1$. Morfologia benzilor policristaline au fost investigate prin Scanning Electron Microscopy (SEM), cu ajutorul unui micriscop Zeiss Evo 50 XVP. Imaginile SEM pentru benzile metalice solidificate ultrarapid cu compoziția $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ solidificate ultrarapid (**Fig. 1a**) au arătat pe lângă prezența graunților de faza γ și morfologia austenitei, morfologia specifică unei structuri pre-martensitice (notată pe imagine cu PMT). Măsurătorile DSC (**Fig. 4**) au arătat că transformarea martensitică este elastică și reversibilă și efectul simplu de memorie termică la temperaturile de $21\text{ }^{\circ}C$ și respectiv efectul multiplu de memorie termică la $25\text{ }^{\circ}C$, $23\text{ }^{\circ}C$ și $21\text{ }^{\circ}C$.

Exemplu 3 S-au preparat benzi metalice cu compoziția $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$ solidificate ultrarapid prin procedeul descris în Exemplu 1. Ulterior, benzile solidificate ultrarapid au fost tratate termic în vid (10^{-6} mbar) timp de 1 ora la $400\text{ }^{\circ}C$. Imaginile SEM (**Fig. 1b**) pentru benzile metalice cu compoziția $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$ solidificate ultrarapid au arătat morfologia specifică structurii îngemănate a martensitei (notată pe imagine cu M). Măsurătorile de difracție de raze X pentru benzile $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$ solidificate ultrarapid și ulterior tratate termic la $400\text{ }^{\circ}C$ (**Fig. 2b**) au arătat prezența majoritară a fazei martensitice și a fazei secundare faza γ . Măsurătorile DSC (**Fig. 3**) au arătat că transformarea martensitică este termoelastice și reversibilă atât în benzile racite ultrarapid, cât și în cele tratate termic; totodată, prin analiza termică diferențială a fost evidențiat efectul simplu de memorie termică la $122\text{ }^{\circ}C$ pe benzile AP și respective la $105\text{ }^{\circ}C$ pe benzile tratate termic.

Toate aceste rezultate indică efectul de memorie formei și efectul de memorie termică ale aliajelor Heusler realizate conform invenției, în literatura de specialitate nefiind evidențiat efectul de memorie termică până acum în aliaje cu aceste compoziții de la revendicările 1, 2, și 3. Toate aceste calități dovedesc potențialul de utilizare al materialelor realizate conform invenției în domeniul monitorizării temperaturii.

Director general INCDFM
Dr. Ionuț Marius Enculescu



4

REVEDICĂRI:

1. Material cu memoria formei si effect de memorie termica, **caracterizat prin aceea că** are compoziția (în procente atomice) $Ni_{53}Fe_{21}Ga_{26}$ și prezintă temperaturile de transformare martensitica $M_s=12$ °C, $M_f=-7$ °C, $A_s=12.4$ °C, $A_f=28$ °C si caldura de transformare $Q=2.68$ J/kgK, realizat conform procedului de la revendicarea 4; Pe aliajul cu aceasta compozitie a fost evidentiata EAT simplu la temperature de 22°C si EAT multiplu la temperaturile 25 °C, 23 °C si 21 °C.

2. Material cu memoria formei si effect de memorie termica, **caracterizat prin aceea că** are compoziția (în procente atomice) $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ și prezintă $M_s=30$ °C, $M_f=19.4$ °C, $A_s=22$ °C, $A_f=49$ °C si caldura de transformare $Q=2.41$ J/kgK, realizat conform procedului de la revendicarea 4. După tratamentul termic de 1h la 400 °C, temperaturile specific TM sunt: $M_s=18.3$ °C, $M_f=8.5$ °C, $A_s=13$ °C, $A_f=28$ °C si caldura de transformare $Q=3.82$ J/kgK. Pentru aliajul $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ tratat termic am evidentiata EAT la temperaturile de 21 °C si 24 °C.

3. Material cu memoria formei si effect de memorie termica, **caracterizat prin aceea că** are compoziția (în procente atomice) $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$ și prezintă $M_s=109$ °C, $M_f=76$ °C, $A_s=104.3$ °C, $A_f=128$ °C si caldura de transformare $Q=2.34$ J/kgK, realizat conform procedului de la revendicarea 4. Iar benzile tratate termic timp de 1h la 400 °C au o transformare martensitica cu urmatoarele temperaturi specifice: $M_s=104.5$ °C, $M_f=63.6$ °C, $A_s=82$ °C, $A_f=117$ °C si caldura de transformare $Q=2.96$ J/kgK. Pentru aceasta compozitie a fost evidentiata EAT simplu la temperature de 122 °C pentru benzile AP si respective la 105 °C pentru benzile tratate termic.

4. Procedu de obținere de material magnetic, definit în revendicarea 1 , revendicarea 2, si revendicarea 3, **caracterizat prin aceea că** constă în primă etapă în topirea metalelor constituate de puritate 99.9999% conform compozițiilor stoichiometrice dorite în atmosferă de argon de puritate 99.9999% în cuptor cu arc electric. Pentru a se asigura omogenitatea materialului probele se topesc de 5 ori. Aliajele obținute prin topire în arc electric au fost ulterior solidificate ultrarapid pe tambur rotitor de cupru cu diametru de 20 cm racit cu apă care se rotește cu 20m/s. Aliajele topite în radiofrecvență au fost ejectate printr-un orificiu de 0.5 mm al tubului de cuarț aflat între spirele inductorului în care circula curentul de radiofrecvență direct pe tamburul rotitor de cupru răcit cu apă prin aplicarea unei suprapresiuni de argon (puritate 99.9999%) de 0.4 atm. Aliajele descrise în revendicarea 1, 2 și revendicarea 3 au fost obținute direct prin solidificare ultrarapidă, iar benzile din revendicarea 2 si 3 obținute prin solidificare ultrarapidă au urmat tratament termic in vid (10^{-6} mbar) timp de 1 ora la 400 °C.

Director general INCDFM
Dr. Ionuț Marius Bruculescu



FIGURI:

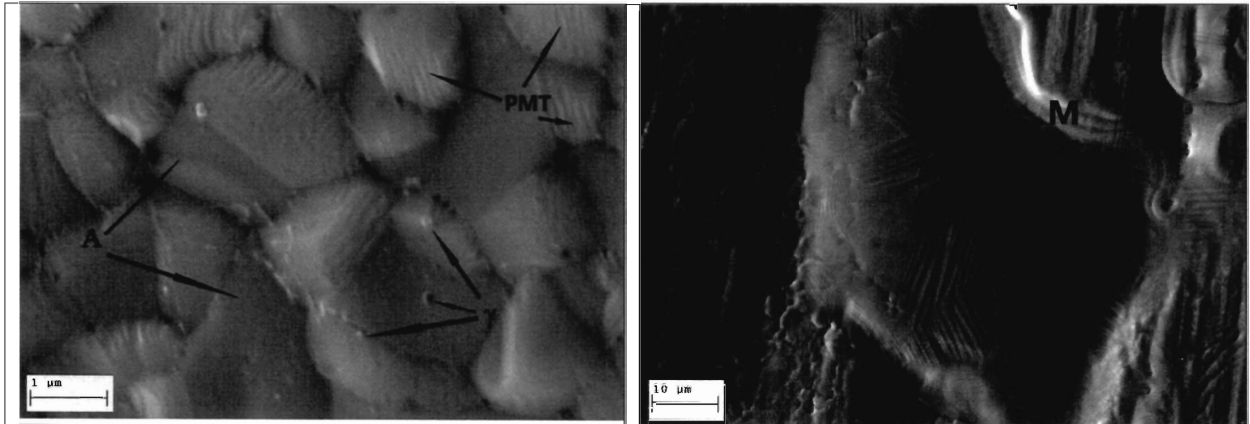


Fig. 1

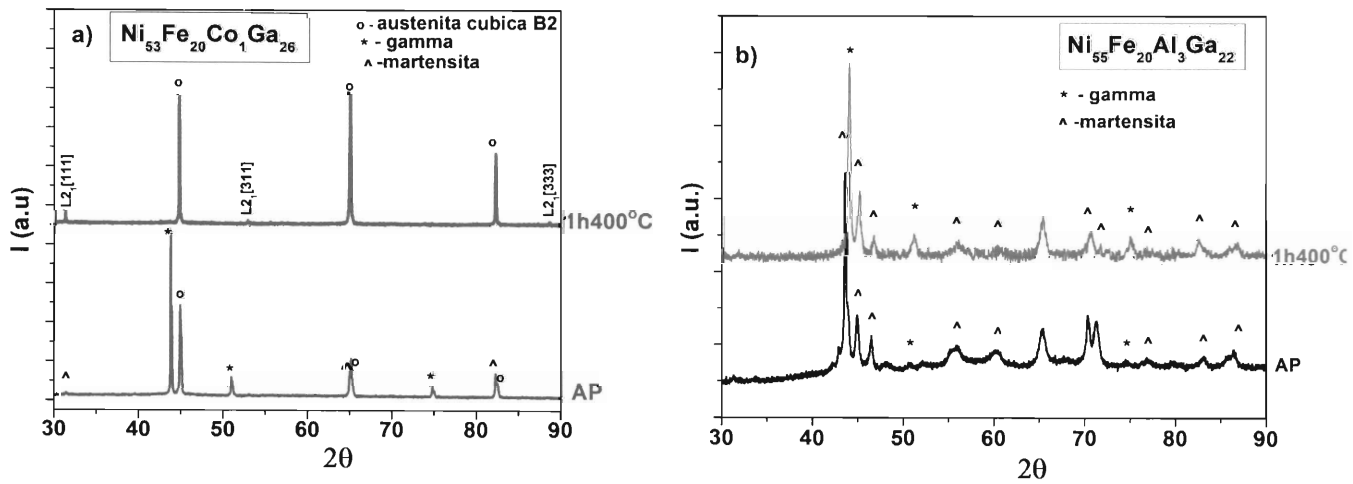
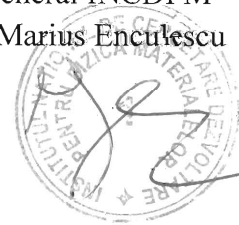


Fig. 2:

Director general INCDFM
Dr. Ionuț Marius Enculescu



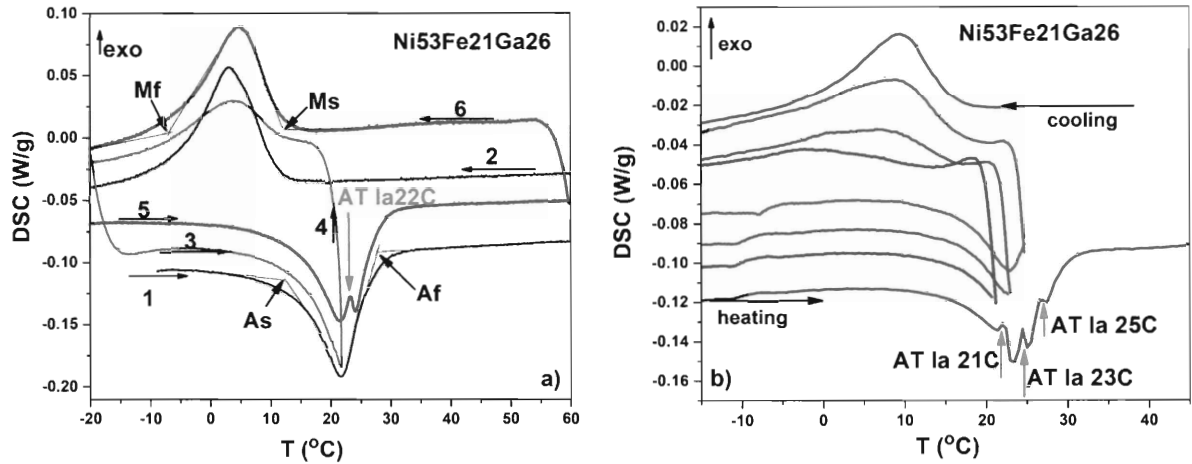


Fig.3

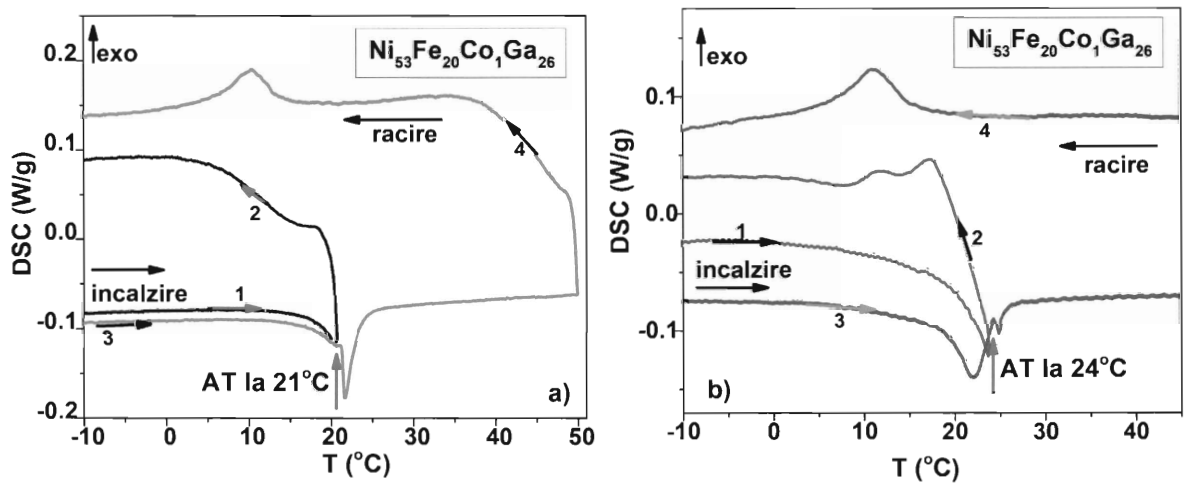


Fig.4

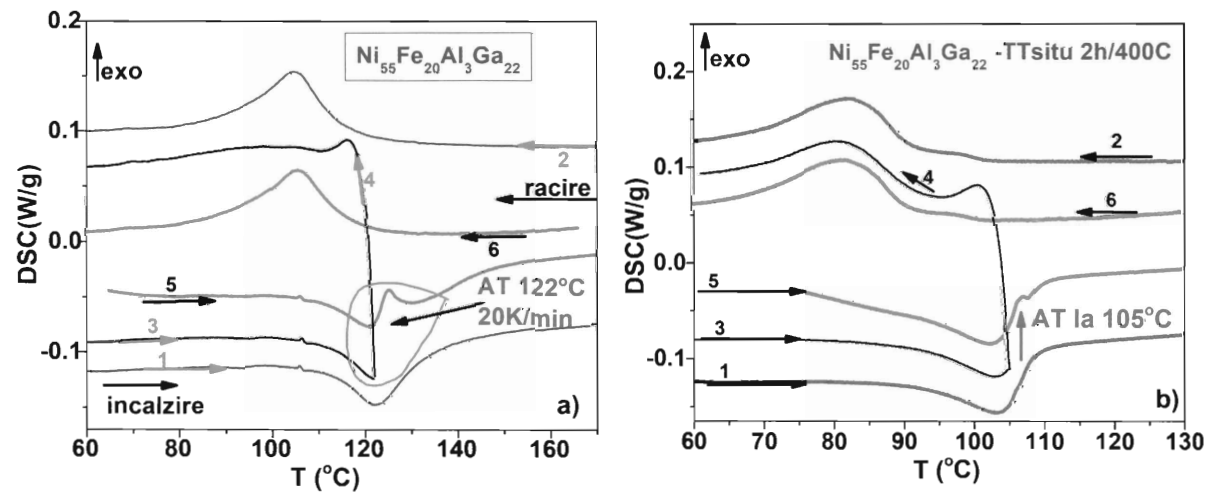


Fig.5

Director general INCDFM
Dr. Ionuț Marius Enculescu

