



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00942**

(22) Data de depozit: **29/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/10/2021** BOPI nr. **10/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/06/2018 BOPI nr. **6/2018**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE -IMNR**,
BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF, RO;
- **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GH. ASACHI" DIN IAȘI**,
BD.DIMITRIE MANGERON NR.53A, IAȘI, IS, RO;
- **RANCON S.R.L.**, BD. CHIMIEI NR. 14, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:

- **MITRICĂ DUMITRU**, BD. 1 DECEMBRIE NR.30, BL.Z4, SC.6, PARTER, AP.66, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **SOARE VASILE**, BD. THEODOR PALLADY NR.29, BL.N3 - N3 A, SC.A, AP.9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **CARAGEA ADRIAN**, STR.POENARI NR.1572, COMUNA PERETU, TR, RO;

- **OLARU MIHAI**, BD. THEODOR PALLADY NR. 4, BL. M2, SC. F, AP. 223, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **CARCEA IOAN**, STR.GEORGE COȘBUC NR.25, IAȘI, IS, RO;
- **CHELARIU ROMEU**, STR. CETĂȚUIA NR. 5, BL. 787, SC. C, ET. 3, AP. 14, IAȘI, IS, RO;
- **GHERGHE MATEI**, ȘOS. NICOLINA NR.30, BL.961, SC.B, ET. 3, AP.12, IAȘI, IS, RO;
- **SÂRGHI MIHAIL**, BD. CHIMIEI NR. 13, BL. D3, SC. A, ET. 2, AP. 3, IAȘI, IS, RO;
- **POPESCU GABRIELA**,
STR.BARBU ȘTEFĂNESCU DELAVRANCEA NR.2C, BL.33C, ET.7, AP.29, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **CSAKI IOANA**, BD. THEODOR PALLADY NR. 5, BL. X4, AP. 10, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- V. SOARE, M. BURADA, I. CONSTANTIN ET.AL.**, "ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF AlCrFeMnNi AND AlCrCuFeMnNi HIGH ENTROPY ALLOY THIN FILMS", PP.533-539; APPLIED SURFACE SCIENCE/358, PART.B, 2015; CN 104439152 A

(54) **PROCEDEU DE PRODUCERE A UNEI ROLE DE LAMINOR CU DURITATE RIDICATĂ DIN ALIAJ DE ÎNALTĂ ENTROPIE ȘI ALIAJ OBȚINUT PRIN ACESTA**



1 Invenția se referă la un aliaj cu entropie și duritate ridicată, prelucrabil și la un
procedeu de obținere al acestuia. Aliajul obținut este destinat fabricării rolor de laminor
3 pentru regimuri de lucru severe.

 Sculele pentru deformarea plastică sunt supuse unor solicitări mecanice și uneori
5 chimice, extreme. Dezvoltarea de materiale noi cu înaltă rezistență pentru piesele obținute
prin deformare plastică, creșterea puterii unitare a utilajelor și necesitatea obținerii pieselor
7 cu o mare precizie a condus implicit la realizarea de oțeluri pentru role laminor, matrițe,
stanțe, ciocane, etc. care să poată răspunde unor regimuri din ce în ce mai intense de
9 procesare - viteze mari de deformare, temperatură de lucru ridicată, medii corozive. Oțelurile
clasice, cu 20-25% Cr, au fost înlocuite treptat cu oțeluri cu conținut din ce în ce mai ridicat
11 de carbon, până la conținuturi mai mari de 2%, și de alte elemente de aliere (Ni, W, Mo), cu
scăderea corespunzătoare a conținutului de Cr la 10-20%.

 O altă abordare în îmbunătățirea caracteristicilor rolor de laminor, în special a
laminoarelor degrositoare, a constat în studierea utilizării diverselor mărci de oțel rapid de
15 scule (High Speed Steel - HSS). Principalele trăsături ale acestor tipuri de oțeluri sunt
rezistența mare la uzură și capacitatea de menținere a durității la temperaturi înalte. Oțelurile
17 rapide sunt aliaje Fe-C-Me (Me = Cr, W, Mo, V, Co). Astfel se pot forma diverse tipuri de
carburi: (Me_3C -cementită, MeC, Me_2C Me_6C , etc.), cu durități HV cuprinse între 1100 (MeC)
19 și 2800 (MeC). Utilizarea acestor oțeluri, în locul oțelurilor clasice cu Cr, a întâmpinat pro-
bleme legate de coeficientul mare de frecare, ceea ce a necesitat mărirea puterii laminoare-
21 lor cu 20-30%, și de exfoliere a suprafeței, cu înrăutățirea calității suprafețelor pieselor lami-
nate. De asemenea, rezistența la fisurare este de multe ori mai scăzută. Pentru îmbunătă-
23 țirea calității rolor fabricate din oțel HSS, s-au propus diferite metode, cele mai bune rezul-
tate s-au obținut cu turnarea verticală centrifugală, ceea ce a permis obținerea unui miez
25 moale, capabil să atenueze șocurile mecanice și a unei suprafețe dure, bogată în carburi.

 Aliajele cu entropie înaltă (HEA) reprezintă o clasă nouă de materiale metalice.
27 Acestea sunt diferite de aliajele convenționale prin aceea că sunt alcătuite din cinci sau mai
multe elemente principale. Datorită entropiei ridicate de amestec, aliajele HEA prezintă
29 tendința de a forma microstructuri simplificate, constituite din soluții solide, adesea cu o
singură fază și cu structuri cristaline simple. Mai mult, pe lângă efectul de entropie înaltă,
31 difuzia lentă și deformările severe ale rețelei cristaline au o influență însemnată asupra
structurii și proprietăților aliajelor cu entropie înaltă. Aliajele HEA prezintă o mare varietate
33 de microstructuri interesante și proprietăți promițătoare cum ar fi rezistența mecanică și
tenacitatea ridicată, rigiditate, rezistență îmbunătățită la coroziune, hidrofobicitate, duritate
35 ridică și stabilitate termică, superplasticitate și în consecință pot fi utilizate în diverse
aplicații.

 Deși au apărut relativ recent, aliajele cu entropie au fost studiate intens în ultimii ani.
Dar, datorită numărului ridicat de elemente principale (mai mare sau egal cu 5) conținut în
39 HEA, numărul combinațiilor posibile între acestea este extrem de ridicat, și cantitatea de
informație necesară pentru a descrie structura și comportamentul acestor aliaje în diverse
41 condiții de lucru este de asemenea extrem de mare. În acest sens cererile de brevet sau
brevetele anterioare din domeniul HEA sunt cuprinzătoare în ceea ce privește compoziția și
43 metodele clasice de obținere și procesare, dar nu conțin procedee specifice pentru aliaje cu
destinație precisă.

 În cererea de brevet **US 0159914/2002 A1**, Jien Wei-Yeh din Taiwan, inventatorul
aliajelor cu entropie înaltă, le definește ca fiind aliaje multicomponente cu 5-30% atomice din
47 fiecare element, și prezintă un set de valori determinate pentru duritate și rezistență la
coroziune. Un număr mare de elemente și aliaje cu entropie înaltă au fost menționate

(compoziție echiatomică), precum și metodele de obținere (topire în cuptor electric, cu arc sau cu inducție, aliere mecanică, solidificare rapidă, metalurgia pulberilor, etc.). În brevet se prezintă de asemenea și capacitatea aliajelor cu entropie înaltă de a-și menține proprietățile mecanice ridicate după încălziri îndelungate la 1000°C. Cea mai mare valoare a durtății (890 HV) este obținută pentru un aliaj de tipul AlCoCrFeNiTiVZr după o recoacere de 12 ore la 1000°C. Nu se observă diferențe mari de duritate între starea turnată și cea recoaptă. În documentul de brevet nu sunt specificate aplicații relevante pentru acest tip de aliaje.

Cererea de brevet **US 2013/ 0108502 A1** se referă la obținerea de aliaje HEA cu entropie de amestec mare, care conțin în mare majoritate elemente refractare (V, Nb, Ta, Ti, Mo, W și Re) și în care diferența procentuală dintre două elemente nu depășește 15%. Aceste elemente au un potențial ridicat de a forma structuri monofazice cu proprietăți mecanice și de rezistență la coroziune deosebite. Nu au fost prezentate metode de tratament termic sau aplicații urmărite.

Cererea de brevet European **WO 2016/112210 A1**, extinde spectrul aliajelor cu entropie înaltă unde compozițiile nu sunt echiatomice și/sau conțin compuși intermetalici, și/sau conțin compuși ceramici (carburi, boruri, oxizi, etc.). În brevet se acceptă compoziții unde un element poate fi de la 5 procente de greutate până la 90% procente de greutate. De asemenea, sunt listate o serie de aplicații posibile ale acestor aliaje dar fără a specifica compoziții anume pentru aceste utilizări. Brevetul înglobează întreg spectrul de metode de obținere a materialelor metalice și nemetalice (depunere, turnare, metalurgia pulberilor, etc.), dar nu indică procedee specifice anumitor compoziții HEA.

În lucrarea: **V. Soare, M. Burada, I. Constantin et al., "Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films", Applied Surface Science/358 , Part B, dec. 2015, p. 533-539**, se prezintă un aliaj tip AlCrFeMnNi de înaltă entropie, în care elementele metalice sunt în proporții echiatomice (egale) și un procedeu de producere a unui strat subțire din acest aliaj prin electrodepunere, iar în documentul: **CN104439152 A/2015** se prezintă un material din aliaj de temperatură înaltă pentru o matriță de turnare sub presiune și o metodă de producere a lui, pe baza unui material original de matriță din Ni-Fe-Co în care în loc de Co se adaugă Mn, care este mai ieftin în preț, conținutul tuturor elementelor din aliaj fiind reglat corespunzător, materialul produs fiind de tip Al-Cr-Fe-Mn-Ni-Ti, fiecare element fiind în proporție de 16-20%. Procedeu de producere a unui material din acest aliaj de temperatură ridicată este de topire a amestecului de materii prime din aluminiu pur, crom, fier, mangan, nichel și titan cu o puritate de minim 99,9%, dozate corespunzător, în cuptor cu arc, cu vid sub $5,0 \times 10^{-3}$ MPa și atmosferă protectoare de argon de înaltă puritate, după topirea timp de aproximativ 2 minute, lingoul de aliaj fiind retopit de 4 ori pentru a asigura topirea uniformă a aliajului, produsul de după prelucrarea mecanică fiind ulterior tratat termic pentru omogenizarea structurii

O problemă majoră cu care se confruntă firmele din domeniul prelucrării metalelor/aliajelor prin deformare plastică la cald o constituie uzura rapidă a sculelor (role de laminor, matrițe de forjare, ciocane de forjă, prese, etc.). Calitatea sculelor reprezintă factorul de influență esențial asupra productivității utilajelor (laminoare, forje, prese), sculele fiind elementul cel mai solicitat în timpul procesului de deformare plastică. În prezent, cele mai utilizate materialele pentru fabricarea de scule sunt fontele, oțelurile speciale și înalt aliate cu Ni, Mo, Cr, W și superaliajele, în special cele pe bază de Ni. Însă, acestea prezintă unele inconveniente, legate de folosirea la deformarea plastică la cald:

- o deficiență majoră o reprezintă prelucrarea prin așchiere a rolelor noi în stare turnată sau tratată termic, când durtățile ajung în vecinătatea a 800-1000 HV;

1 - degradarea rapidă la temperaturile ridicate de lucru (exfolierea), datorită oxidării,
scăderea durității, apariția de faze nedorite și modificarea microstructurii, fluaj accelerat,
3 având ca efect reducerea duratei de viață a sculelor. Deși fonta are o duritate mare
(aproximativ 1000 HV) și rezistență la temperaturi înalte, în timp suprafața de laminare se
5 deteriorează prin oxidare și apar rugozități excesive care pot compromite produsul laminat;

- oțelurile cu duritate mare a suprafeței, au fost obținute utilizând un conținut ridicat
7 de carbon, circa 2% și elemente de microalierare de W, Mo, V, Nb, ceea ce conduce la
formarea de carburi dure (1800-2500 HV), și fragile;

9 - tratamentele de acoperiri care se utilizează în prezent la recondiționarea rotelor de
laminor sunt anevoioase și introduc o nouă deficiență reprezentată de adeziunea insuficientă
11 a stratului depus, mai ales după cicluri repetate de răcire-încălzire.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui aliaj tip
13 AlCrFeMnNi care să aibă o duritate relativ redusă în stare turnată și mult mai ridicată după
un tratament termic de omogenizare, utilizabil la fabricarea rotelor de laminor pentru regimuri
15 severe de lucru.

Cererea de brevet propune o soluție la această problemă tehnică și anume utilizarea
17 ca material de construcție a sculelor (role de laminor), a aliajelor cu entropie înaltă tip
AlCrFeMnNi, care au o duritate relativ redusă în stare turnată (aproximativ 400 HV) și care
19 dezvoltă durități mult mai ridicate (aproximativ 1000 HV) după un tratament termic simplu de
omogenizare. Elementele componente influențează în mod specific proprietățile aliajelor
21 HEA. Astfel, Fe și Ni se regăsesc în majoritatea aliajelor cu entropie înaltă datorită capacității
lor de a forma aliaje stabile termodinamic în combinație cu alte elemente. Cr are rolul de a
23 ridica rezistența mecanică și rezistența la coroziune. Mn înlocuiește Co (metal critic) și
promovează formarea de soluții solide complexe. Al are un rol durificator dar și de reglare
25 fină a proprietăților mecanice ale aliajelor HEA. Aceasta se datorează modificărilor struc-
turale a aliajului din predominant CFC (faze moi) în predominant CVC (faze dure). La valori
27 ridicate ale aluminiului (peste 7%Al) se obțin faze majoritare CVC cu tendință ridicată de
fragilizare. HEA prezintă o stabilitate structurală ridicată la temperaturi înalte, posedă duritate
29 și rezistență la oxidare ridicată. Aceste proprietăți sunt datorate efectului de cocktail generat
de amestecarea mai multor elemente în proporții egale, care formează o structură compusă
31 predominant din soluții solide suprasaturate, dar stabile termodinamic, mai ales la
temperaturi înalte.

33 Aliajul cu entropie înaltă propus are compoziția în procente greutate de 3-5% Al,
25-30% Cr, 27-35% Fe, 18-24% Mn, 11-18% Ni. Aliajul se elaborează într-un cuptor cu
35 inducție, în atmosferă controlată, din materii prime elementare, de puritate tehnică (99,9%),
cu un conținut redus de carbon, siliciu, seleniu și sulf. Șarja se retopește de două ori pentru
37 a îmbunătăți omogenitatea aliajului. Turnarea se face preferabil în forme permanente din
cupru sau oțel. Aliajul solidificat va avea duritatea aproximativă de 400HV și poate fi prelucrat
39 mecanic relativ ușor la. Piesa obținută se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată
(în jet de argon) pentru a aplica un tratament termic de recoacere la 700°C timp de 20 ore.
41 Datorită conținutului ridicat de crom și nichel, suprafața piesei va fi bine protejată împotriva
eventualelor acțiuni corozive ale mediului înconjurător. Pentru menținerea caracteristicilor
43 înalte aliajul trebuie să aibă un conținut redus de impurități (maxim 0,02% C, 0,1% siliciu,
0,01% Se și 0,01% S). Piesa obținută va avea o duritate ridicată la temperatura camerei
45 (peste 1000 HV) și de până la 400 HV la 900°C. Datorită conținutului redus de faze
intermetalice și segregări intergranulare, aliajele cu entropie înaltă au o rezistență înaltă la
47 fluaj și oboseală, și deci timp îndelungat de întreținere.

RO 132661 B1

Aliajul, conform invenției, înlătură unele din dezavantajele materialelor existente prin aceea că:	1
- duritatea redusă a aliajului în stare turnată permite prelucrarea mecanică superficială eficientă și precisă a rolor de laminor obținute;	3
- stabilitatea structurală mare a aliajelor cu entropie înaltă la temperaturi ridicate și rezistența mare la oxidare, permite utilizarea rolor pentru laminarea la cald la temperaturi de până la 900°C, fără deteriorarea proprietăților mecanice (duritate, rezistență mecanică, fluaj) și apariția de exfolieri superficiale;	5
- nu este necesară introducerea carbonului pentru durificarea suprafeței piesei, ceea ce elimină fragilizarea excesivă și crește rezistența la impact a rolor de laminor;	7
- rolele de laminor fabricate din aliaje cu entropie înaltă vor avea o durată de funcționare mult superioară aliajelor convenționale, ceea ce reduce sau elimină procesele de recondiționare superficială, aplicate în prezent.	9
Invenția prezintă următoarele avantaje economice și tehnologice generale:	11
- se utilizează materii prime uzuale, fără metale critice;	13
- se elimină necesitatea tratamentelor superficiale de acoperiri durificatoare, cu probleme legate de aderența la aliajul de bază și care sunt complicate și costisitoare;	15
- procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse și cu consumuri energetice scăzute;	17
- procedeul permite obținerea de role laminor prin procedee simple de turnare; prelucrarea aliajului în stare turnată este mult îmbunătățită și nu necesită utilaje și scule scumpe; și	19
- se obține o stabilitate structurală înaltă a pieselor fabricate, premisă a unor caracteristici fizico-mecanice înalte.	21
Invenția este prezentată pe larg în continuare printr-un exemplu de aplicare a procedurii conform invenției.	23
Conform procedurii conform invenției, elementele din compoziția amestecului de topire sunt conținute de acesta în următoarele procente de greutate: 3...5% Al, 25...30% Cr, 27...35% Fe, 18...24% Mn și 11...18% Ni, iar topirea amestecului este realizată în cuptor cu inducție, în atmosferă controlată prin vidare până la 0,001 mbari și protejată cu argon până la 2,4 mbari, cu pornirea graduală a procesului de topire, până la temperatura de 1600°C, cu menținere de 5 min pentru omogenizare, după care aliajul se toarnă într-o cochilă din Cu sau oțel. După răcire lingoul este retopit de două ori în aceleași condiții, turnarea lingoului final realizându-se gravitațional într-o formă preîncălzită la 200...300°C. După răcire aliajul are o duritate de până la 400 HV și este ușor de prelucrat. După prelucrarea mecanică a lingoului cu obținerea unei rolei de laminor, forma finală a produsului este durificată printr-un tratament termic de omogenizare în atmosferă controlată de argon, la o temperatură de 900°C, timp de 20h, cu obținerea unei durități de circa 1000 HV.	25
Exemplu de realizare:	27
Pentru obținerea unei șarje de 350 g aliaj cu entropie înaltă de tipul $Al_{0,3}Cr_{1,5}Fe_{1,5}MnNi_{0,5}$, unde coeficienții sunt fracții molare echivalente, cu compoziția în greutate, de: 3,18% Al 30,7% Cr 33% Fe 21,6% Mn 11,54% Ni, se cântărește și se amestecă: 121 g Fe, 42 g Ni, 116 g Cr, 84 g Mn și 12 g Al. La calculul cantității de șarjă necesare s-au adăugat pierderi de material inerente, datorate procesului și instalației (eventuale impurități din șarjă, topiri incomplete, evaporare datorată vidului inițial din cuptor, material rămas pe pereții creuzetului, etc.). Șarja se introduce într-un creuzet fără conținut de grafit sau siliciu, de obicei se folosește un creuzet de alumină, magnezită, zirconie sau amestec.	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 132661 B1

- 1 Creuzetul se introduce în cuptorul cu inducție și se vîdează incinta cuptorului pînă la 0.001 mbari. Se introduce argon pînă la 2,4 mbari și se pornește procesul de topire gradual pînă
- 3 se ajunge la temperatura de 1600°C, cu menținere de 5 min pentru omogenizare. Aliajul se toarnă într-o cochilă din cupru sau oțel. După răcire lingoul este retopit de două ori în
- 5 aceeași manieră, turnarea lingoului final realizându-se gravitațional într-o formă preîncălzită la 200-300°C. Lingoul de aliaj este apoi prelucrat pentru a obține rola de laminor în formă
- 7 finală, care va urma un proces de tratament termic, în atmosferă controlată (Argon), la o temperatură de 700°C, timp de 20 ore.

1. Aliaj cu entropie pentru produse cu duritate ridicată, tip AlCrFeMnNi, cu elementele Cr, Fe, Mn conținute în proporții apropiate, **caracterizat prin aceea că**, elementele din compoziția aliajului sunt conținute de acesta în următoarele procente de greutate: 3...5% Al, 25...30% Cr, 27...35% Fe, 18...24% Mn și 11...18% Ni, aliajul având o duritate de până la 400 HV după turnare și solidificare și fiind ușor de prelucrat și de durificat după prelucrare până la peste 1000 HV, printr-un tratament termic de omogenizare. 3 5 7
2. Procedeu de producere a unei role de laminor cu duritate ridicată din aliaj de înaltă entropie, obținut pe baza unui amestec de elemente metalice de înaltă puritate format din: Al, Cr, Fe, Mn și Ni cu elementele Cr, Fe, Mn în proporții apropiate, prin topirea acestui amestec într-un cuptor electric cu atmosferă controlată tip vid, urmată de retopirea repetată a aliajului obținut în aceleași condiții ca la topire, răcire, prelucrare mecanică și tratarea termică a produsului rezultat pentru omogenizarea structurii cu obținerea unei creșteri substanțiale a durității materialului, **caracterizat prin aceea că**, elementele din compoziția amestecului de topire sunt conținute de acesta în următoarele procente de greutate: 3...5% Al, 25...30% Cr, 27...35% Fe, 18...24% Mn și 11...18% Ni, topirea amestecului este realizată în cuptor cu inducție, în atmosferă controlată prin vidare până la 0,001 mbari și protejată cu argon până la 2,4 mbari, cu pornirea graduală a procesului de topire până la temperatura de 1600°C și cu menținere de 5 min pentru omogenizare, după care aliajul se toarnă într-o cochilă din Cu sau oțel, iar după răcire lingoul este retopit de două ori în aceleași condiții, turnarea lingoului final realizându-se gravitațional într-o formă preîncălzită la 200...300°C, după răcire și prelucrarea mecanică a lingoului cu obținerea unei rolei de laminor, forma finală a produsului fiind durificată printr-un tratament termic de omogenizare în atmosferă controlată de argon, la o temperatură de 900°C, timp de 20 h , cu obținerea unei durități de circa 1000 HV. 9 11 13 15 17 19 21 23 25

