



(11) **RO 135722 B1**

(51) **Int.Cl.**
B22F 3/00 (2006.01),
B22F 9/04 (2006.01),
C22C 30/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00728**

(22) Data de depozit: **03/12/2021**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2024** BOPI nr. **2/2024**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. **5/2022**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,**
STR.ATOMIȘTIILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• **ZOIȚA NICOLAE CĂTĂLIN,**
STR.FIZICIENILOR NR.22, BL.02, AP.13,
MĂGURELE, IF, RO;
• **GRIGORESCU CRISTINA EUGENIA ANA,**
STR. BRÂNDUȘELOR NR. 6, BL. V70, SC.
4, AP. 60, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• **DINU MIHAELA, STR.MĂRĂȘEȘTI,**
NR.19-21, ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;

• **IODACHE ANA MARIA, SAT COȘANI,**
COMUNA FRÂNCEȘTI, VL, RO;
• **PĂRĂU ANCA CONSTANTINA,**
STR. ISACCIEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A,
AP. 9, TULCEA, TL, RO;
• **KISS ADRIAN EMIL, STR. FIZICIENILOR**
NR.20, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO;
• **PANĂ IULIAN, STR.MĂCEȘULUI, NR.18A,**
AP.6, ET.2, MĂGURELE, IF, RO;
• **CONSTANTIN LIDIA RUXANDRA,**
STR.ÎNVIŢĂTORILOR NR.3, AP.7, ET.2,
BRAGADIRU, IF, RO;
• **RUSU MĂDĂLIN ION, STR.**
PRELUNGIREA GHENŢEA NR. 53, BL. F2,
SC. C, ET. 3, AP. 126, BRAGADIRU, IF, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 113399670 A; RO 132590 A2;
CN 113265573 A; CN 109252083 A

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI ALIAJ DE ÎNALTĂ
ENTROPIE SUB FORMĂ DE PULBERE PENTRU ACOPERIRI
DEPUSE ÎN JET DE PLASMĂ ȘI ALIAJ REZULTAT**



RO 135722 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui aliaj de înaltă entropie (HEA) sub
formă de pulbere pentru acoperiri depuse în jet de plasmă și la un aliaj astfel obținut, pentru
3 aplicații care necesită materiale cu proprietăți ajustabile (duritate, rezistență la uzură,
rezistență la coroziune, coeficient de frecare, etc.) în funcție de necesități, în domenii ca:
5 industria de automobile, industria aerospațială, unelte de așchiere, instrumente medicale
(exemplu: RMN), etc.

7 Aliajele de entropie înaltă reprezintă o clasă de aliaje în fază cristalografică simplă
(FCC, BSS sau HCP) și singulară, constituite din cinci sau mai multe elemente în proporții
9 relativ similare [EP 3 808 475 A1].

11 Metodele de obținere a aliajelor de înaltă entropie includ: topirea, turnarea, procese
termomecanice [US 2019/0352743 A1; Jose M. Torralba, and Mónica Campos, *Metals*
2020, 10, 639, doi:10.3390/met10050639].

13 Se cunoaște faptul că nu toate produsele finale din HEA pot fi obținute prin topire și
turnare. Alte metode, precum sinterizarea, acoperirea în jet de plasmă sau cu laser,
15 depunerile cu RF sputtering, etc, pot duce la realizarea de produse care, altfel, ar fi imposibil
de obținut. Aceste procese se bazează în principal pe surse din pulberi elementale sau de
17 aliaje HEA. Cea mai utilizată tehnică de obținere a pulberilor de tip multicomponent (pulberi
complet pre-aliate) este alierea mecanică (AM). Această implică măcinarea energetică în mori
19 cu bile a pulberilor elementale pentru a realiza alierea la scară atomică, prin sudarea și frac-
turarea repetată a particulelor de pulbere strivite între elementele de măcinare. Alierea meca-
21 nică este un proces de neechilibru termodinamic, conducând la obținerea soluțiilor solide
nano-structurate cu aproximativ orice compoziție elementală, inclusiv a sistemelor imiscibile.
23 Fenomenul poate fi atribuit ratelor de difuzie mari datorate nano-dimensiunii componentelor
pulberii procesate.

25 Ca orice sistem micro- sau nano-structurat, proprietățile pulberii multicomponent
obținută prin aliere mecanică, sunt puternic dependente de micro- sau nano-structura
27 acestora, ceea ce poate fi ajustată prin adaptarea corespunzătoare a parametrilor de proces,
precum tipul de proces (uscat sau umed), natura mediului de procesare (vid, gaz inert, gaz
29 reactiv), agentul de control al procesului (APC), raportul masei bilelor/masă pulbere, viteza
de procesare și durata procesării, etc. Agentul de control al procesului are efect surfactant,
31 cu rolul de a inhiba formarea aglomerărilor de pulbere, depunerea pe pereții morii și oxi-
darea. Cei mai frecvent utilizați APC sunt n-toluenul, n-heptan, acidul stearic, dodecan,
33 etanol, metanol, ciclohexan, ethylene glycol.

35 Se cunoaște faptul că nu toate produsele finale din HEA pot fi obținute prin topire și
turnare. Alte metode, precum sinterizarea, acoperirea în jet de plasmă sau cu laser, depu-
37 nerile cu RF sputtering, etc., pot duce la realizarea de produse care, altfel, ar fi imposibil de
obținut.

39 O problemă importantă în realizarea unei metode de preparare a aliajelor de entropie
înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă este obți-
nerea compozițiilor optime și asigurarea uniformității și reproductibilității acestora prin tehnici
41 puțin sau de loc poluante și cu costuri scăzute.

43 Prin documentul **CN 113399670 A**, este cunoscută o pulbere din aliaj de înaltă
entropie și o metodă de obținere a pulberii de aliaj de înaltă entropie prin următoarele etape:
dozare pulbere de Co, Cr, Fe, Ni, Cu și de Ti cu puritatea de 99%, în rapoarte de greutate
45 atomică 1:1 sau maxim două rapoarte de valoare 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, amestecare și spălare
cu gaz (Ar); 3, amestecare cu alcool etilic într-o moară de măcinare cu bile din oțel inoxidabil

RO 135722 B1

în procent de 0,6-1,2 față de masa de pulbere; 4, măcinare cu bile din oțel inoxidabil pentru aliere mecanică, la o viteză 250-360 rot./min timp de 20-40 ore, pulberea amestecată obținută după măcinarea cu bile fiind menținută în aceasta pentru răcire și apoi uscată prin încălzire la 70-80°C, cu eliminarea agentului de control, timp de 7-8 ore. 1
3

De asemenea, documentul **RO 132590 A2** /2018 prezintă un compozit HEA/TiB cu înaltă entropie, cu caracteristici mecanice ridicate constând dintr-o matrice de aliaj care cuprinde Al, Cr, Fe, Ni și Mn în raporturi echiatomice și un element de armare TiB în raport de 3...5% în masă, procedeul de producere a acestui material constând în alierea mecanică a raporturilor echiatomice ale pulberilor elementare de Al, Cr, Fe, Mn și Ni de puritate ridicată, având dimensiuni de 45 μm, într-o moară planetară cu bile, sub atmosferă controlată de argon, cu agenți de control, precum n-toluen sau acid stearic, la un raport bile/pulberi de 20:1, cu o viteză de rotație a morii de 300 rpm, cu timp de măcinare 40 ore, urmată de compactarea amestecului de pulberi prin presare la rece, folosind o presă bidirecțională cu o forță de presare în intervalul 4...10 tf /cm, iar apoi sinterizarea amestecului astfel presat într-un cuptor cu atmosferă controlată de argon, la circa 900...1000°C. 5
7
9
11
13
15

Mai este cunoscut și documentul **CN 113265573 A** /17.08.2021 care prezintă o ceramică din aliaj de înaltă rezistență, cu tenacitate ridicată și entropie mare cu compuși de TiN, TiC și TiC_xN_{1-x} ca fază dură cu fracția de masă de 50-60% în greutate, Mo_2C și WC ca aditivi de întărire adăugați în proporție de 5-10% în greutate și un aliaj cu entropie ridicată ca liant, adăugat în procent de 30-45% care este compus din cel puțin patru dintre elementele: Fe, Co, Ni, Cr, W, Al, V, Mo, Cu și Mn, cu raportul molar al conținutului fiecărui element între 5% și 35%. 17
19
21

Dezavantajele procedeelor menționate mai sus includ: costurile ridicate, dificultatea controlului reproductibilității structurilor cristaline, distribuției de dimensiuni, purității și uniformității compoziției, imposibilitatea de a asigura totdeauna agenți de control al procesului (APC) cu toxicitatea și/sau inflamabilitatea sub praguri de siguranță, extinderea metodei la scară industrială cu păstrarea calității aliajelor. 23
25
27

Un obiectiv al invenției este de a dezvolta un procedeu simplu, eficient, puțin costisitor, puțin sau de loc poluant, cu posibilitate de extindere la scară industrială, pentru prepararea aliajelor de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă. 29
31

Un al doilea obiectiv al invenției este de a obține prin acest procedeu pulberi de aliaje HEA cu minim 5 componente, cu fază unică, cu proprietăți fizice, chimice, și distribuție de dimensiuni, reproductibile. 33

Problema pe care o rezolvă invenția este de a realiza, printr-un procedeu simplu, rapid, nepoluant, economic, disponibil și reproductibil la scară industrială, aliaje de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă. 35
37

Procedeul de preparare a aliajelor de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă și aliajul astfel obținut pentru aplicații care necesită materiale cu proprietăți ajustabile (duritate, rezistență la uzură, rezistență la coroziune, coeficient de frecare, etc.), conform invenției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că amestecul pentru aliere mecanică utilizată este constituită din pulberi de Ti, Cr, Al, Nb și Y cu granulația de 200...325 mesh amestecate în raporturi ale concentrațiilor atomice de 1.00/1.00/0.5/1.00/1.00, mixtura obținută fiind amestecată cu un agent de control al procesului (APC) adăugat în procent de 0.5...3% din masa amestecului de pulberi într-un vas al unei mori planetare cu bile de aliere mecanică având vasul și bilele confecționate din ZrO_2 , WC sau oțel durificat, vasul având capacitatea de 250 ml, iar bilele, în număr de 6...50, 39
41
43
45
47

RO 135722 B1

1 având diametrul de 10...30 mm, purjarea vasului morii cu bile fiind realizată timp de
5...10 min cu flux de Ar la presiune 1.05...1.3 bar, omogenizarea amestecului de pulbere cu
3 ACP fiind realizată la turația de 100...150 rot/min a morii planetare, timp de 30...60 min,
alierea mecanică a amestecului de pulberi prin mojarare în moară cu bile fiind realizată în
5 cicluri de 5...7 min de procesare și 2...4 min pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de
7 rotație inversat față de ciclul precedent, eliminarea agentului de control din pulberea aliată
prin evaporare în etuvă fiind realizată la 150°C...300°C, iar pulberea uscată obținută este
9 compactată sub formă de pastile prin presare în matriță cu presiunea de 200-350 MPa,
pastilele obținute fiind sinterizate în vid ultra-înalt timp de 60...120 min la temperatura de
11 1000...1150°C și apoi mojarate în moară planetară operată în atmosferă de Ar la turația de
200-300 rot/min timp de 30...180 min, pentru obținerea pulberii finale de material
multicomponent.

13 Inventția prezintă următoarele avantaje:

15 - metoda de obținere este simplă și oferă avantajul că produce aliaje de entropie
întărită -HEA sub formă de pulbere cu structurile cristaline, distribuția de dimensiuni, puritatea
și uniformitatea compoziției perfect reproductibile pentru acoperiri prin depunere în jet de
17 plasmă în aplicații care necesită materiale cu proprietăți ajustabile (duritate, rezistență la
uzură, rezistență la coroziune, coeficient de frecare, etc.);

19 - permite obținerea eficientă a aliajelor de entropie înaltă -HEA cu minim 5 com-
ponente, cu faza unică, cu proprietăți fizice, chimice și distribuție de dimensiuni reproduc-
21 tibile, sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă;

- este puțin sau de loc poluantă;

23 - oferă posibilitate de extindere la scară industrială;

- necesită costuri reduse;

25 - are randament ridicat;

27 - conduce la aplicații de mare interes care pot contribui în mod semnificativ la depăși-
rea stadiului actual de dezvoltare în industria de automobile, industria aerospațială, unelte
de așchiere, instrumente medicale (exemplu RMN), etc.

29 Inventția este prezentată pe larg în continuare prin două exemple de realizare.

Conform procedurii conform invenției, într-o primă etapă este realizat un amestec
31 de pulberi de minim cinci elemente principale cu granulație 200...325 mesh și puritate
99.0%...99.95% care sunt cântărite în raportul concentrațiilor atomice de:
33 1.00/1.00/0.5/1.00/1.00...1.00/1.00/1.00/1.00/1.00, amestecate cu un agent de control al
procesului (APC) în procent de 0.5...3% din masa amestecului de pulberi și introduse într-un
35 vas al unei morii planetare cu bile, vasul și bilele fiind confecționate din ZrO₂, WC sau oțel
durificat, vasul având capacitatea de 250 ml, iar bilele, în număr de 6...50 având diametrul
37 de 10...30 mm, purjarea vasului fiind realizată timp de 5...10 min cu flux de Ar la presiune de
1,05...1,3 bar, iar omogenizarea amestecului de pulbere cu ACP fiind realizată cu ajutorul
39 morii planetare operată la turația de 100... 150 rot/min timp de 30...60 min Alierea mecanică
a amestecului de pulbere este realizată prin mojarare în moară cu bile operată la turația de
41 300...350 rot/min timp de 20...35 ore efectiv, în cicluri de 5...7 min de procesare și 2...4 min
pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent,
43 eliminarea ACP din pulberea aliată fiind realizată prin evaporare în etuvă încălzită la
150°C...300°C, compactarea pulberii procesată sub formă de pastile prin presare în matriță
45 cu presiunea de 200-350 MPa, sinterizarea pastilelor în vid ultra-înalt timp de 60...120 min
la temperatura de 1000...1150°C și obținerea pulberii de material multicomponent sinterizat
47 prin mojararea pastilelor sinterizate în moară planetară operată în atmosferă de Ar la turația
de 200-350 rot/min timp de 30...180 minute.

RO 135722 B1

Se dau în continuare mai multe exemple de aplicare a invenției în legătură și cu fig. 1, care prezintă evoluția compoziției fazice a pulberii HEA de tipul CrCoNiVCu: amestec pulberi elementale, inițial, a); - după procesare mecanică timp de: b) 5 ore; c) 10 ore; d) 15 ore; e) 25 ore; f) 35 ore; g) la finalul sinterizării, (fază unică- FCC).

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției: 5

Exemplul 1

Pentru aplicarea metodei conform invenției, pulberi de Cr, Co, Ni, V, Cu cu granulație de 200...325 mesh și puritate 99.0%...99.95% sunt cântărite în raportul concentrațiilor atomice de: 1.00/1.00/1.00/1.00/1.00, se adaugă 2 wt% acid stearic în amestecul de pulbere, cu funcție de ACP și se introduc în vasul unei mori planetare cu bile confecționate din ZrO₂, vasul având capacitatea de 250 ml, raportul între masa bilelor și masa pulberii de procesat fiind de 10:1. Vasul este purjat timp de 10...15 min cu flux de Ar la presiunea de 1,08...1,1 bar, urmând omogenizarea amestecului de pulbere metalică + ACP cu ajutorul morii planetare cu bile operată la energii mici, 100...150 rot/min, timp de 55...60 min, alierea mecanică a amestecului de pulbere prin procesare energetică, 300...350 rot/min timp de 25...35 ore efectiv, în cicluri de 5...7 min de procesare urmate de 2...4 min pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent. PCA este eliminat din pulberea aliată prin dizolvarea acestuia în etanol. În acest scop, pulberea procesată se amestecă cu etanol absolut (puritate > 99.3%) în raportul masic 3g etanol / 1g. pulbere și se ultrasoniază (45 kHz, 100 W) timp de 30 min, urmată de decantarea pulberii timp de minim 24 ore și evaporarea soluției de etanol+ACP în etuvă încălzită la 200°C...300°C.

Aliajul sub formă de pulbere astfel obținut se compactează prin presare în matriță la presiunea de 200...350 MPa, pastilele rezultate sunt tratate termic în vid ultraînalt timp de 60...120 min la temperatura de 1000...1150°C, urmând măcinarea pastilelor în moară planetară în atmosferă de Ar timp de 90...120 min la turația de 250 rot/min.

Se obțin pulberi HEA de tipul CrCoNiVCu cu structura FCC, așa cum se prezintă în fig.1. 27

Exemplul 2

Pentru aplicarea metodei conform invenției, pulberi de Ti, Cr, Al, Nb, Y, cu granulație 200...325 mesh și puritate 99.0%...99.95% sunt cântărite în raportul concentrațiilor atomice de 1.00/1.00/0.5/1.00/1.00 având masa totală egală cu 5%...10% din masa bilelor morii planetare în al cărei vas din ZrCh, WC sau oțel durificat se introduc, vasul având capacitatea de 250 ml, iar bilele, în număr de 6...50 având diametrul de 10...30 mm și fiind confecționate din același material cu vasul. Se adaugă o cantitate de toluen egală cu 0.5%...3% din masa amestecului de pulbere, cu funcție de ACP, se purjează vasul timp de 5...10 min cu flux de Ar la presiunea 1.05...1.3 bar, se omogenizează amestecul de pulbere +ACP prin mojarare la energie mică cu ajutorul morii planetare operată la turația de 100...150 rot/min timp de 30...60 min, urmând alierea mecanică a amestecului de pulbere prin mojarare energetică în moară cu bile operată la turația de 300...350 rot/min timp de 30...40 ore efectiv, în cicluri de 5...7 min de procesare și 2...4 min pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent, procedând apoi la eliminarea toluenului din pulberea aliată prin evaporare în etuvă încălzită la 150°C...200°C, compactarea pulberii procesată sub formă de pastile prin presare în matriță cu presiunea de 250...350 MPa, sinterizarea pastilelor în vid ultra-înalt timp de 60...120 min la temperatura de 1000...1100°C, obținerea pulberii de material multicomponent sintetizat sub forma de pulbere prin mojararea pastilelor sinterizate în moară planetară operată în atmosferă de Ar la turația de 200...300 rot/min timp de 30...120 min. 47

RO 135722 B1

Revendicări

1

3 1. Procedeu de obținere a unui aliaj de înaltă entropie sub formă de pulbere pentru
4 acoperiri depuse în jet de plasmă, tip Ti-Cr-Al-Nb-Y, realizat prin fazele de: - dozare a
5 pulberii de minim cinci elemente principale care includ și cromul, cu puritatea de 99%; -
6 amestecare în proporții de greutate atomică 1:1 cu excepția uneia dintre proporții, aleasă de
7 circa 0,5:1 și spălare cu gaz (Ar); -amestecare cu agent de control al procesului (APC) într-o
8 moară de măcinare cu bile din oțel inoxidabil sau alt material echivalent; -măcinare cu bile
9 din oțel inoxidabil pentru aliere mecanică, la o turație de 300- 350 rot./min timp de 20-35 ore;
10 -uscarea pulberii amestecate obținută după măcinarea cu bile prin încălzire, cu eliminarea
11 agentului de control (APC), **caracterizat prin aceea că**, pulberea pentru aliere mecanică
12 este constituită din pulberi de Ti, Cr, Al, Nb și Y cu granulația de 200...325 mesh amestecate
13 în raporturi ale concentrațiilor atomice de 1.00/1.00/0.5/1.00/1.00, mixtura obținută fiind
14 amestecată cu un agent de control al procesului (APC) adăugat în procent de 0.5...3% din
15 masa amestecului de pulberi într-un vas al unei mori planetare cu bile de aliere mecanică
16 având vasul și bilele confecționate din ZrO₂, WC sau oțel durificat, vasul având capacitatea
17 de 250 ml, iar bilele, în număr de 6...50, având diametrul de 10...30 mm, purjarea vasului
18 morii cu bile fiind realizată timp de 5...10 min cu flux de Ar la presiune 1.05...1.3 bar,
19 omogenizarea amestecului de pulbere cu APC fiind realizată la turația de 100...150 rot/min
20 a morii planetare, timp de 30...60 min, alierea mecanică a amestecului de pulberi prin
21 mojarare în moară cu bile fiind realizată în cicluri de 5...7 min de procesare și 2...4 min
22 pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent,
23 eliminarea agentului de control din pulberea aliată prin evaporare în etuvă fiind realizată la
24 150 °C...300°C, iar pulberea uscată obținută este compactată sub formă de pastile prin
25 presare în matriță cu presiunea de 200-350 MPa, pastilele obținute fiind sinterizate în vid
26 ultra-înalt timp de 60...120 min la temperatura de 1000...1150°C și apoi mojarate în moară
27 planetară operată în atmosferă de Ar la turația de 200-300 rot/min timp de 30...180 min,
28 pentru obținerea pulberii finale de material multicomponent.

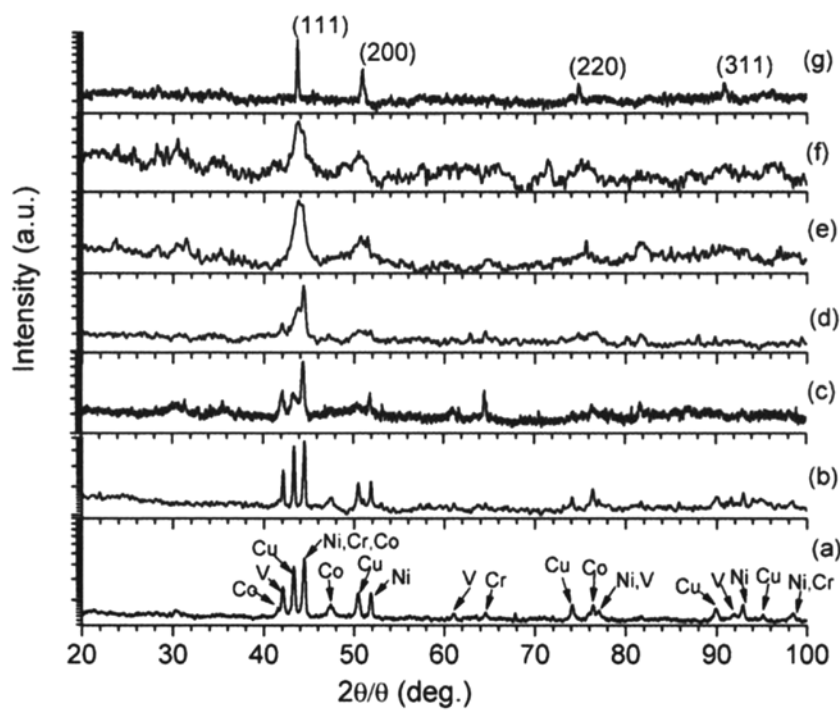
29 2. Aliaj de înaltă entropie tip Ti-Cr-Al-Nb-Y sub formă de pulbere pentru acoperiri
30 depuse în jet de plasmă, obținut prin procedeul conform revendicării 1, cu rezistență la
31 coroziune și la uzură mecanică, **caracterizat prin aceea că**, este sub formă de pulbere de
32 aliere mecanică cu compoziția chimică TiCrAl_{0,5}NbY, cu raportul concentrațiilor atomice de:
33 1:1:0,5:1:1.

(51) Int.Cl.

B22F 3/00 (2006.01),

B22F 9/04 (2006.01),

C22C 30/00 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 56/2024