



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00943

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

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE -IMNR,
BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO;
• CENTRUL DE CERCETARE,
PROIECTARE ȘI PRODUCȚIE
REFRACTARE S.A.,
STR.ALEXANDRU IOAN CUZA NR.23,
ALBA IULIA, AB, RO

(72) Inventatori:
• POPESCU GABRIELA,
STR.BARBU ȘTEFĂNESCU
DELAVRANCEA NR.2C, BL.33C, ET.7,
AP.29, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• VLĂDUȚIU LIANA MARIA, BD.LIBERTĂȚII
NR. 1, BL. A1, SC. 4, ET. 6, AP. 89,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• CSAKI IOANA, BD. THEODOR PALLADY
NR. 5, BL. X4, AP. 10, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• 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;
• CONSTANTIN IONUȚ, BD.BASARABIA
NR.67, BL.A 16, SC.A, ET.3, AP.10,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• BUZUGA RADU VASILE,
STR.VĂNĂTORILOR NR.18A, BL.G3, AP.16,
ALBA IULIA, AB, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI NOU COMPOZIT
CU ENTROPIE ÎNALTĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit cu entropie înaltă HEA/TiB₂, și la un procedeu de obținere a acestuia, materialul compozit având caracteristici mecanice și de rezistență la coroziune ridicate, superioare oțelurilor înalt aliate și aliajelor neferoase speciale, utilizate pentru realizarea sculelor supuse deformărilor plastice, cum sunt, de exemplu, bușele, rolele de laminor sau matrițele de forjare. Materialul compozit conform invenției este constituit dintr-o matrice sub formă de aliaj compus din Al, Cr, Fe, Ni și Mn în proporții echiatomice, și un element de ranforsare TiB₂ în proporție de 3..5 procente masice, repartizate uniform în structură. Procedeu conform invenției constă în alierea mecanică a pulberilor elementare de Al, Cr, Fe, Mn și Ni luate în proporții echiatomice, de puritate înaltă și dimensiuni ≤45 μm, într-o moară planetară cu bile, cu

atmosferă controlată de argon, adăugându-se ca element de ranforsare TiB₂ în proporții masice de 3..5%, la care se mai adaugă agenți de control ca n-toluen sau acid stearic, pentru a se evita aglomerarea particulelor de pulberi și depunerea acestora pe pereții incintei, are raportul bile/pulberi metalice de 20/1, turația morii este de 300 rpm, timpul de măcinare a amestecului fiind de 40 h, urmată de compactarea amestecului de pulberi, prin presare la rece, cu ajutorul unei prese bidirecționale cu forța de presare cuprinsă în intervalul 4...10 tf/cm², iar ultima etapă este aceea de sinterizare a presatelor, într-un cuptor cu atmosferă controlată de argon, la temperaturi cuprinse în intervalul 900...1000°C.

Revendicări: 2

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).



PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI NOU COMPOZIT CU ENTROPIE ÎNALTĂ

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui nou compozit cu entropie înaltă, numit compozit HEA (High Entropy Alloy), a cărui caracteristici mecanice și de rezistență la temperaturi ridicate și coroziune, sunt superioare oțelurilor înalt aliate și aliajelor neferoase speciale, utilizate în prezent pentru realizarea de scule supuse deformării plastice (role de laminor, matrițe de forjare, etc.)

Principiul care fundamentează existența aliajelor și compozitelor cu entropie înaltă este că prin creșterea numărului de elemente principale de aliere luate în rapoarte echiatomice sau diferite, se formează în mod preferențial soluții solide. Acest principiu derivă din ipoteza lui Boltzmann asupra legăturii dintre entropie și complexitatea unui sistem, de unde se deduce că pentru un aliaj echimolar cu cel puțin cinci elemente de aliere principale, schimbarea de entropie configurațională în timpul formării soluției solide este mai mare decât schimbarea de entropie pentru topirea majorității metalelor.

Pornind de la acest principiu, în ultimele două decenii s-au intensificat cercetările pentru identificarea unor metode de evaluare a capacității de formare a structurilor HEA pentru diverse sisteme de aliaje/compozite și investigarea unui număr de peste 100 de compoziții. Aceste aliaje/compozite s-au remarcat prin proprietăți funcționale speciale cum ar fi: *duritate ridicată, rezistență la uzură, rezistență la temperaturi ridicate, rezistență la coroziune*. Aceste proprietăți se consideră a fi rezultatul a patru efecte: efectul entropiei ridicate, efectul difuziei lente, efectul deformării rețelei cristaline și efectul de „cocktail”, care indică obținerea unor proprietăți deosebite din amestecarea unui număr suficient de mare de elemente de aliere.

Datorită numărului mare de combinații posibile ale metalelor ce pot fi utilizate pentru sinteze HEA, au fost definite o serie de criterii de selecție a metalelor ce pot fi folosite pentru obținerea unui compus HEA: *entropia configurațională* (ΔS_{mix}), să fie mai mare ca 1,61R, pentru a se asigura formarea soluțiilor solide; *diferența razelor atomice* trebuie să fie cel mult egală cu 6,6%; *diferența de electronegativitate* trebuie să fie cuprinsă între 3 și 6 %, pentru a se forma doar soluții solide; *concentrația electronilor de valență* (VEC-Valence Electron Concentration), care dă indicații asupra tipului de soluție solidă care se poate

Popescu	Vlăduțiu	Csáki	Mitrică	Soare	Constantin	Buzduga
Gabriela	Liana Maria	Ioana	Dumitru	Vasile	Ionuț	Radu Vasile
						

forma, să fie: $VEC < 6,87$ pentru soluție solidă cubică cu volum centrat, $6,87 < VEC < 8$ pentru structură mixtă CVC și CFC, și $VEC > 8$ pentru soluție solidă cubică cu fețe centrate. Literatura de specialitate prezintă mai multe articole privind obținerea de aliaje și mai puține despre compozite cu amestec HEA, obținute prin alierea mecanică a pulberilor metalice luate în raporturi echiatomice sau non-echiatomice, urmată de presare și apoi sinterizare realizată în cuptor la temperaturi ridicate cu atmosferă controlată sau în jet de plasmă (SPS).

Sunt prezentate procedee de obținere și caracterizare a unor aliaje HEA, AlCrFeMnNi [1], CoCrFeNiAl [2], AlCoCrCuFe [3], FeNiCrCo_{0,3}Al_{0,7} [4], AlCoCrFeNiTi_{0,5} [5], Al_xCrFeNiTi_{0,25} [6] CoCrFeNiMnAl [7] Al_{0,5}CrFeNiCo_{0,3}C_{0,2} [8] etc. și a unor compozite HEA, AlCrFeMnNi/grafit [9], AlFe/TiB₂ [10], AlCoNiCrFe/Cu [11].

Procedeele conform invenției, propune obținerea unui nou compozit HEA cu matrice formată din cinci elemente principale de aliere Al Cr Fe Mn Ni, luate în raporturi echiatomice, matrice ranforsată cu borură de Ti, urmată de presare și sinterizare în cuptor cu atmosferă controlată (argon) sau jet de plasmă.

Noutatea invenției constă în aceea că la amestecul de aliere format, se folosește ca element de ranforsare borura de titan (TiB₂), care prezintă în noul compozit determină creșterea calităților mecanice a acestuia.

Alierea mecanică (MA) s-a realizat în moară planetară sub atmosferă de argon, a unui amestec de pulberi de puritate înaltă Al, Cr, Fe, Mn, Ni și dimensiuni de 40 microni, luate în raporturi echiatomice, la care se adaugă ca element de ranforsare, TiB₂ în proporții de masă de 3-5%.

Raportul bile/pulberi metalice la faza de măcinare este 10/1, turația morii 300 rpm, iar timpul de măcinare a amestecului de pulberi 5...40 de ore. Pentru a evita aglomerarea particulelor de pulberi și depunerea acestora pe pereții incintelor în timpul măcinării, se adaugă agenți PCA (toluen sau acid stearic).

Compactizarea prin presare a amestecului de pulberi aliate mecanic AlCrFeMnNi/TiB₂, s-a realizat la rece, cu ajutorul unei prese bidirecționale, cu forțe de presare de 4...10 tf/cm².

Consolidarea presatelor obținute, s-a făcut prin sinterizare la temperaturi înalte, 900... 1000°C în cuptor sub atmosferă de gaz protector (azot, argon, etc).

Popescu	Vlăduțiu	Csáki	Mitrică	Soare	Constantin	Buzduga
Gabriela	Liana Maria	Ioana	Dumitru	Vasile	Ionuț	Radu Vasile
						

Compozitul obținut conform procedurii, a fost investigat din punct de vedere al compoziției chimice prin EDAX, microstructural prin microscopie optică, difracție de raze X (RDX) și scanning electron microscope (SEM) și al proprietăților mecanice.

S-au determinat proprietățile mecanice ale noului compozit (rezistența la compresiune, rezistență la uzură, duritatea). Procedul potrivit invenției, este simplu și ușor de realizat din punct de vedere tehnologic, și constă în obținerea unui nou compozit HEA cu proprietăți superioare, AlCrFeMnNi/TiB₂, prin utilizarea unor metode clasice a metalurgiei pulberilor (presare și sinterizare).

Exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1.

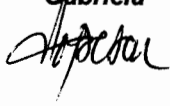
Pulberile metalice de Al, Cr, Fe, Mn, Ni de înaltă puritate și dimensiuni de 45 microni, luate în rapoarte echiatomice, se aliază mecanic în atmosferă de argon, în moară planetară, în prezența a 3% TiB₂ (procent de masă). Timpul de aliere este de 40 ore. Pulberea aliată mecanic, se compactizează într-o instalație de presare hidraulică la presiuni de 4...10 tf/cm². Presatul obținut se consolidează prin sinterizare în cuptor la temperatura de 900°C timp de 60 de minute, în mediu de protecție. Se obține un compozit nou, a cărui matrice AlCrFeMnNi este ranforsată cu TiB₂, care posedă proprietăți mecanice deosebite.

Exemplul 2.

Se procedează ca în exemplul 1, cu mențiunea că elementul de ranforsare se adaugă în proporție de 5% procente de masă.

Exemplul 3.

Se procedează ca în exemplul 1 și 2, cu mențiunea că temperatura de sinterizare este de 1000°C.

Popescu	Vlăduțiu	Csáki	Mitrică	Soare	Constantin	Buzduga
Gabriela	Liana Maria	Ioana	Dumitru	Vasile	Ionuț	Radu Vasile
						



REVENDICĂRI

1. Nou material compozit AlCrFeNiMn/TiB₂, cu entropie ridicată, cu proprietăți mecanice deosebite, utilizabil pentru realizarea de scule supuse deformării plastice (bucșe, role de laminor, matrițe de forjare).

2. Procedeu de obținere a unui nou compozit cu entropie ridicată AlCrFeNiMn/TiB₂, ce constă în alierea mecanică a pulberilor elementare de Al, Cr, Fe, Ni, Mn cu element de ranforsare TiB₂ în proporție de 3-5% procente de masă, compactizare prin presare la 4.....10 tf/cm² și consolidarea presatelor prin sinterizare în cuptor electric în atmosferă controlată, la temperaturi de 900⁰....1000⁰C.

Popescu

Gabriela

Vlăduțiu

Liana Maria

Csáki

Ioana

Mitrică

Dumitru

Soare

Vasile

Constantin

Ionuț

Buzduga

Radu Vasile