



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:  
• **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, IASI, 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**

*Această publicație include și modificările descrierii, revendicărilor și desenelor, depuse conform art. 35, alin. (20), din HG nr. 547/2008.*

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE ALIAJ CU ENTROPIE ÎNALTĂ, PRELUCRABIL ȘI CU DURITATE RIDICATĂ, PENTRU FABRICAREA DE ROLE DE LAMINOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aliaj cu entropie și duritate ridicată, și la un procedeu de obținere a acestuia, aliajul fiind destinat fabricării rolor de laminor utilizate pentru regimuri severe de lucru. Aliajul conform invenției are următoarea compoziție exprimată în procente în greutate: 3...5% Al, 25...30% Cr, 27...35% Fe, 18...24% Mn și 11...18% Ni; aliajul, cu o duritate de până la 400 HV, permite o prelucrare mecanică superficială eficientă, și poate fi durificat, după prelucrare, printr-un tratament termic de omogenizare. Procedeu conform invenției constă în introducerea șarjei de aliaj din sistemul AlCrFeMnNi într-un creuzet fără conținut de grafit sau siliciu, de preferat un creuzet din alumina, zirconie sau amestec; creuzetul se introduce într-un cuptor cu inducție cu atmosferă vidată de până la

0,001 mbari, și protejată cu argon până la 2,4 mbari, se pornește procesul de topire gradual, până se ajunge la temperatura de 1600°C, cu menținere de 5 min pentru omogenizare, 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 lingoul este prelucrat mecanic până la obținerea rolei de laminor în formă finală, după care va fi durificat printr-un tratament termic de omogenizare în atmosferă controlată de argon, la o temperatură de 900°C, timp de 20 h.

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 ALIAJ CU ENTROPIE ÎNALTĂ PRELUCRABIL ȘI CU DURITATE RIDICATĂ, PENTRU FABRICAREA DE ROLE DE LAMINOR

**Domeniul tehnic la care se referă invenția:** Aliaje speciale, Prelucrare metale, Metalurgie neferoasă

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui aliaj cu entropie înaltă, prelucrabil și cu duritate ridicată pentru fabricarea rolor de laminor.

Sculele pentru deformarea plastică sunt supuse unor solicitări mecanice și uneori chimice, extreme. Dezvoltarea de materiale noi cu înaltă rezistență pentru piesele obținute prin deformare plastică, creșterea puterii unitare a utilajelor și necesitatea obținerii pieselor cu o mare precizie a condus implicit la realizarea de oțeluri pentru role laminor, matrițe, ștanțe, ciocane, etc. care să poată răspunde unor regimuri din ce în ce mai intense de procesare – viteze mari de deformare, temperatură de lucru ridicată, medii corozive [1-3]. Oțelurile clasice, cu 20-25%Cr, au fost înlocuite treptat cu oțeluri cu conținut din ce în ce mai ridicat 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 alta abordare în îmbunătățirea caracteristicilor rolor de laminor, în special a laminoarelor degrosiere, [2] a constatat în studierea utilizării diverselor mărci de oțel rapid de 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 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) și 2800 (MeC). Utilizarea acestor oțeluri, în locul oțelurilor clasice cu Cr, a întâmpinat probleme legate de coeficientul mare de frecare, ceea ce a necesitat mărirea puterii laminoarelor cu 20-30%, și de exfolierea suprafeței, cu înrăutățirea calității suprafețelor pieselor laminate. De asemenea, rezistența la fisurare este de multe ori mai scăzută. Pentru îmbunătățirea calității rolor fabricate din oțel HSS, s-au propus diferite metode, cele mai bune rezultate s-au obținut cu turnarea verticală centrifugală [4], ceea ce a permis obținerea unui miez moale, capabil să atenueze șocurile mecanice și a unei suprafețe dure, bogată în carburi.

Aliajele cu entropie înaltă (HEA) reprezintă o clasa nouă de materiale metalice. 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 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, 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 de microstructuri interesante și proprietăți promițătoare cum ar fi rezistența mecanică și tenacitate ridicate, rigiditate, rezistența îmbunătățită la coroziune, hidrofobicitate, duritate ridicată și stabilitate termică, superplasticitate și în consecință pot fi utilizate în diverse aplicații [5,6].

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 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 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 metodele clasice de obținere și procesare, dar nu conțin procedee specifice pentru aliaje cu destinație precisă.

În cererea de brevet **US 0159914 /2002 A1**[7], Jien Wei-Yeh - Taiwan, inventatorul aliajelor cu entropie înaltă, le definește ca fiind aliaje multicomponente cu 5-30% atomice din 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 ași menține proprietățile mecanice ridicate după încălziri îndelungate la 1000°C. Cea mai mare valoare a durității (890HV) 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 brevet nu sunt specificate aplicații relevante pentru acest tip de aliaje.

Cererea de brevet **US 2013/ 0108502 A1**[8] 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**[9], 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 ale materialelor metalice și nemetalice (depunere, turnare, metalurgia pulberilor, etc.), dar nu indică procedee specifice anumitor compoziții HEA.

#### ***Problema tehnică propusă spre rezolvare.***

O problema 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 forjare, ciocane 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 rotelor noi în stare turnată sau tratată termic, când duritățile ajung în vecinătatea a 800-1000HV.
- degradarea rapidă la temperaturile ridicate de lucru (exfolierea), datorită oxidării, scăderea durității, apariția de faze nedorite și modificarea microstructurii, fluaj accelerat, având ca efect reducerea duratei de viață a sculelor. Deși fonta are o duritate mare (aprox 1000HV) și rezistență la temperaturi înalte, în timp suprafața de laminare se deteriorează prin oxidare și apar rugozități excesive care pot compromite produsul laminat.

6

- oțelurile cu duritate mare a suprafeței, au fost obținute utilizând un conținut ridicat de carbon, cca 2% și elemente de microalierie de W, Mo, V, Nb, ceea ce conduce la formarea de carburi dure (1800-2500HV), și fragile.
- tratamentele de acoperiri care se utilizează în prezent la recondiționarea rolor de laminor sunt anevoioase și introduc o nouă deficiență reprezentată de adeziunea insuficientă a stratului depus, mai ales după cicluri repetate de răcire-încălzire.

### **Soluția propusă**

Cererea de brevet propune o soluție la aceste probleme și anume utilizarea ca material de construcție a sculelor (role de laminor) a aliajelor cu entropie înaltă pe bază de AlCrFeMnNi, care au o duritate relativ redusă în stare turnată (aprox 400HV) și care dezvoltă durități mult mai ridicate (aprox 1000HV) după un tratament termic simplu de omogenizare. Elementele componente influențează în mod specific proprietățile aliajelor 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 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 fină a proprietăților mecanice ale aliajelor HEA. Aceasta se datorează modificărilor structurale a aliajului din predominant CFC (faze moi) în predominant CVC (faze dure). La valori 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 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 predominant din soluții solide suprasaturate, dar stabile termodinamic, mai ales la temperaturi înalte.

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 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 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 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. Datorită conținutului ridicat de crom și nichel suprafața piesei va fi bine protejată împotriva eventualelor acțiuni corozive ale mediului înconjurător. Pentru menținerea caracteristicilor 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 (peste 1000HV) și de până la 400HV la 900°C. Datorită conținutului redus de faze intermetalice și segregări intergranulare, aliajele cu entropie înaltă au o rezistență înaltă la fluaj și oboseală, și deci timp îndelungat de întrebuințare.

**Procedeu, conform invenției, înlătură unele din dezavantajele procedeelor cunoscute** prin aceea că: ■ Duritatea redusă a aliajului în stare turnată permite prelucrarea mecanică superficială eficientă și precisă a rozelor de laminor obținute; ■ stabilitatea structurală mare a aliajelor cu entropie înaltă la temperaturi ridicate și rezistența mare la oxidare, permite utilizarea rozelor pentru laminarea la cald la temperaturi de până la 900°C, fără deteriorarea proprietăților mecanice (duritate, rezistență mecanică, fluaj) și apariția de exfolieri superficiale; ■ nu este necesară introducerea carbonului pentru durificarea suprafeței piesei, ceea ce elimină fragilizarea excesivă și crește rezistența la impact a rozelor de laminor; ■ rozele 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.

Invenția prezintă următoarele avantaje economice și tehnologice generale: se utilizează materii prime uzuale, fără metale critice; se elimină necesitatea tratamentelor superficiale de acoperiri durificatoare, cu probleme legate de aderența la aliajul de bază și care sunt complicate și costisitoare; procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse și cu consumuri energetice scăzute; 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 se obține o stabilitate structurală înaltă a pieselor fabricate, premisă a unor caracteristici fizico – mecanice înalte.

Se oferă în continuare un **exemplu** de aplicare a procedeuului:

Pentru obținerea unei șarje de 350g 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%Mn11,54%Ni, se cântărește și se

4

amestecă: 121g Fe, 42 g Ni, 116g Cr, 84g Mn și 12g 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. Creuzetul se introduce în cuptorul cu inducție și se videază incinta cuptorului până la 0.001 mbari. Se introduce argon până la 2,4 mbari și se pornește procesul de topire gradual până 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 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 finală, care va urma un proces de tratament termic, în atmosferă controlată (Argon), la o temperatură de 700°C, timp de 20 ore.

## REVENDICĂRI

1. **Procedeu** de obținere aliaje cu entropie înaltă pentru role de laminor, ușor prelucrabile, care cuprinde etapele de elaborare în cuptor cu inducție, turnare în cochilă și tratament termic, **caracterizat prin aceea că** aliajul din sistemul AlCrFeMnNi a fost topit într-un cuptor cu inducție, în atmosfera controlată –vid, retopit de două ori în aceleași condiții, prelucrat sub forma de rola laminor și tratat termic pentru omogenizare la 900°C, timp de 20 ore, cu obținerea unei creșteri substanțiale a durității materialului.
2. **Allaj** cu entropie înaltă cu duritate ridicată, **caracterizat prin aceea că**, are o compoziție în procente greutate de 3-5%Al, 25-30%Cr, 27-35%Fe, 18-24%Mn, 11-18%Ni, este prelucrabil în stare turnată având duritatea de până la 400 HV și poate fi durificat printr-un tratament termic de omogenizare până la peste 1.000HV.



## **ALIAJ CU ENTROPIE ȘI DURITATE RIDICATĂ, PRELUCRABIL, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**

**Domeniul tehnic la care se referă invenția:** Aliaje speciale, Prelucrare metale, Metalurgie neferoasă

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

Sculele pentru deformarea plastică sunt supuse unor solicitări mecanice și uneori chimice, extreme. Dezvoltarea de materiale noi cu înaltă rezistență pentru piesele obținute prin deformare plastică, creșterea puterii unitare a utilajelor și necesitatea obținerii pieselor cu o mare precizie a condus implicit la realizarea de oțeluri pentru role laminor, matrițe, ștanțe, ciocane, etc. care să poată răspunde unor regimuri din ce în ce mai intense de procesare – viteze mari de deformare, temperatură de lucru ridicată, medii corozive [1-3]. Oțelurile clasice, cu 20-25%Cr, au fost înlocuite treptat cu oțeluri cu conținut din ce în ce mai ridicat 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 alta abordare în îmbunătățirea caracteristicilor rozelor de laminor, în special a laminoarelor degrosiere, [2] a constat în studierea utilizării diverselor mărci de oțel rapid de 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 rapide sunt aliaje Fe-C-Me (Me = Cr, W, Mo, V, Co). Astfel se pot forma diverse tipuri de carburi: ( $\text{Me}_3\text{C}$ -cementită, MeC,  $\text{Me}_2\text{C}$ ,  $\text{Me}_6\text{C}$ , etc.), cu durități HV cuprinse între 1100 (MeC) și 2800 (MeC). Utilizarea acestor oțeluri, în locul oțelurilor clasice cu Cr, a întâmpinat probleme legate de coeficientul mare de frecare, ceea ce a necesitat mărirea puterii laminoarelor cu 20-30%, și de exfolierea suprafeței, cu înrăutățirea calității suprafețelor pieselor laminate. De asemenea, rezistența la fisurare este de multe ori mai scăzută. Pentru îmbunătățirea calității rozelor fabricate din oțel HSS, s-au propus diferite metode, cele mai bune rezultate s-au obținut cu turnarea verticală centrifugală [4], ceea ce a permis obținerea unui miez 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. 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 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, 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 de microstructuri interesante și proprietăți promițătoare cum ar fi rezistența mecanică și tenacitate ridicate, rigiditate, rezistența îmbunătățită la coroziune, hidrofobicitate, duritate ridicată și stabilitate termică, superplasticitate și în consecință pot fi utilizate în diverse aplicații [5,6].

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 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 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 metodele clasice de obținere și procesare, dar nu conțin procedee specifice pentru aliaje cu destinație precisă.

În cererea de brevet **US 0159914 /2002 A1**[7], Jien Wei-Yeh - Taiwan, inventatorul aliajelor cu entropie înaltă, le definește ca fiind aliaje multicomponente cu 5-30% atomice din 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 ași menține proprietățile mecanice ridicate după încălziri îndelungate la 1000°C. Cea mai mare valoare a durității (890HV) 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 brevet nu sunt specificate aplicații relevante pentru acest tip de aliaje.

Cererea de brevet **US 2013/ 0108502 A1**[8] 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**[9], 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 ale materialelor metalice și nemetalice (depunere, turnare, metalurgia pulberilor, etc.), dar nu indică procedee specifice anumitor compoziții HEA.

#### ***Problema tehnică propusă spre rezolvare.***

O problema 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 forjare, ciocane 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 rotelor noi în stare turnată sau tratată termic, când duritățile ajung în vecinătatea a 800-1000HV.
- degradarea rapidă la temperaturile ridicate de lucru (exfolierea), datorită oxidării, scăderea durității, apariția de faze nedorite și modificarea microstructurii, fluaj accelerat, având ca efect reducerea duratei de viață a sculelor. Deși fonta are o duritate mare (aprox 1000HV) și rezistență la temperaturi înalte, în timp suprafața de laminare se 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 de carbon, cca 2% și elemente de microalierie de W, Mo, V, Nb, ceea ce conduce la formarea de carburi dure (1800-2500HV), și fragile.
- tratamentele de acoperiri care se utilizează în prezent la recondiționarea rolor de laminor sunt anevoioase și introduc o nouă deficiență reprezentată de adeziunea insuficientă a stratului depus, mai ales după cicluri repetate de răcire-încălzire.

### **Soluția propusă**

Cererea de brevet propune o soluție la aceste probleme și anume utilizarea ca material de construcție a sculelor (role de laminor) a aliajelor cu entropie înaltă pe bază de AlCrFeMnNi, care au o duritate relativ redusă în stare turnată (aprox 400HV) și care dezvoltă durități mult mai ridicate (aprox 1000HV) după un tratament termic simplu de omogenizare. Elementele componente influențează în mod specific proprietățile aliajelor 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 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 fină a proprietăților mecanice ale aliajelor HEA. Aceasta se datorează modificărilor structurale a aliajului din predominant CFC (faze moi) în predominant CVC (faze dure). La valori 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 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 predominant din soluții solide suprasaturate, dar stabile termodinamic, mai ales la temperaturi înalte.

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 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 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 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. Datorită conținutului ridicat de crom și nichel suprafața piesei va fi bine protejată împotriva eventualelor acțiuni corozive ale mediului înconjurător. Pentru menținerea caracteristicilor 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 (peste 1000HV) și de până la 400HV la 900°C. Datorită conținutului redus de faze intermetalice și segregări intergranulare, aliajele cu entropie înaltă au o rezistență înaltă la fluaj și oboseală, și deci timp îndelungat de întreținere.

**Aliajul, conform invenției, înlătură unele din dezavantajele materialelor existente** prin aceea că: ■ Duritatea redusă a aliajului în stare turnată permite prelucrarea mecanică superficială eficientă și precisă a rozelor de laminor obținute; ■ stabilitatea structurală mare a aliajelor cu entropie înaltă la temperaturi ridicate și rezistența mare la oxidare, permite utilizarea rozelor pentru laminarea la cald la temperaturi de până la 900°C, fără deteriorarea proprietăților mecanice (duritate, rezistență mecanică, fluaj) și apariția de exfolieri superficiale; ■ nu este necesară introducerea carbonului pentru durificarea suprafeței piesei, ceea ce elimină fragilizarea excesivă și crește rezistența la impact a rozelor de laminor; ■ 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.

Invenția prezintă următoarele avantaje economice și tehnologice generale: se utilizează materii prime uzuale, fără metale critice; se elimină necesitatea tratamentelor superficiale de acoperiri durificatoare, cu probleme legate de aderența la aliajul de bază și care sunt complicate și costisitoare; procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse și cu consumuri energetice scăzute; 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 se obține o stabilitate structurală înaltă a pieselor fabricate, premisă a unor caracteristici fizico – mecanice înalte.

Se oferă în continuare un **exemplu** de aplicare a procedeului:

Pentru obținerea unei șarje de 350g 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%Mn11,54%Ni, se cântărește și se

amestecă: 121g Fe, 42 g Ni, 116g Cr, 84g Mn și 12g 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 alumina, magnezită, zirconie sau amestec. Creuzetul se introduce în cuptorul cu inducție și se videază incinta cuptorului până la 0.001 mbari. Se introduce argon până la 2,4 mbari și se pornește procesul de topire gradual până 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 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 finală, care va urma un proces de tratament termic, în atmosferă controlată (Argon), la o temperatură de 700°C, timp de 20 ore.

**REVENDICĂRI**

1. **Aliaj** cu entropie înaltă, cu duritate ridicată, și ușor prelucrabil **caracterizat prin aceea că**, are o compoziție în procente greutate de 3-5%Al, 25-30%Cr, 27-35%Fe, 18-24%Mn, 11-18%Ni, este prelucrabil în stare turnată având duritatea de până la 400 HV și poate fi durificat printr-un tratament termic de omogenizare până la peste 1.000HV.

2. **Procedeu** de obținere a aliajului conform revendicării 1, care cuprinde etapele de elaborare în cuptor cu inducție, turnare în cochilă și tratament termic, **caracterizat prin aceea că** aliajul din sistemul AlCrFeMnNi a fost topit într-un cuptor cu inducție, în atmosfera controlată –vid, retopit de două ori în aceleași condiții, prelucrat sub forma de rola laminor și tratat termic pentru omogenizare la 900°C, timp de 20 ore, cu obținerea unei creșteri substanțiale a durității materialului.