



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00762

(22) Data de depozit: 28/09/2017

(41) Data publicării cererii:  
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

(71) Solicitant:

- GEANTĂ VICTOR, STR. IANI BUZOIANI NR. 1, BL. 16 A, AP. 32, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- VOICULESCU IONELIA, STR. VINTILĂ MIHĂILESCU NR. 8, BL. 78, ET. 7, AP. 44, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- ȘTEFĂNOIU RADU, STR. PICTOR ION NĒGULICI NR. 40, ET. 3, AP. 4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- FUGARU VIOREL, STR. PĂRIȘ NR. 51, AP. 2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- STANCIU ELENA-MANUELA, CALEA CRÂNGAȘI NR. 26-28, BL. 48-49, SC. A, AP. 12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- PASCU ALEXANDRU, STR. AVRAM IANCU NR. 50, CODLEA, BV, RO;
- POSTOLACHE CRISTIAN, STR. ROVINE NR. 3, BL. 65, ET. 2, AP. 15, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- IOAN MIHAIL-RAZVAN, STR. PRICOPAN NR. 26, BL. 51, SC. 4, ET. 2, AP. 59, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- GEANTĂ VICTOR, STR. IANI BUZOIANI NR. 1, BL. 16 A, AP. 32, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- VOICULESCU IONELIA, STR. VINTILĂ MIHĂILESCU NR. 8, BL. 78, ET. 7, AP. 44, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- ȘTEFĂNOIU RADU, STR. PICTOR ION NĒGULICI NR. 40, ET. 3, AP. 4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- FUGARU VIOREL, STR. PĂRIȘ NR. 51, AP. 2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- STANCIU ELENA-MANUELA, CALEA CRÂNGAȘI NR. 26-28, BL. 48-49, SC. A, AP. 12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- PASCU ALEXANDRU, STR. AVRAM IANCU NR. 50, CODLEA, BV, RO;
- POSTOLACHE CRISTIAN, STR. ROVINE NR. 3, BL. 65, ET. 2, AP. 15, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- IOAN MIHAIL-RAZVAN, STR. PRICOPAN NR. 26, BL. 51, SC. 4, ET. 2, AP. 59, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL METALIC MICROALIIAT CU ZIRCONIU, YTRIU, HAFNIU ȘI TITAN PENTRU CENTRALE NUCLEARE GENERAȚIA 4R, ȘI PROCEDEE DE OBTINERE ȘI DE PRELUCRARE CU LASER

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material metalic din sistemul FeCrAl microaliat cu Zr, Y, Hf și Ti, din care pot fi confecționate elemente destinate centralelor nucleare generația 4R având o foarte bună rezistență la oxidare, coroziune și eroziune la temperaturi ridicate, procedeul de obținere și procedeul de prelucrare cu laser. Materialul conform invenției are următoarea compoziție chimică exprimată în procente în greutate: 70% Fe, 16% Cr, 8% Al, 1,5% Zr, 1,5% Y, 1,5% Hf și 1,5% Ti, capabil să formeze prin autogenerare straturi superficiale protectoare de oxid de Al regenerabile, având durezza de 154...166 HV0.2. Procedeul de obținere conform invenției constă în selectarea elementelor metalice de puritate >99,5%, pregătite adecvat granulometric pentru introducerea în instalația de retopire cu arc în vid; limitarea conținutului de carbon se face prin introducerea în încărcătură a unui fier de tip ARMCO cu 0,02% C, iar limitarea conținutului de azot se realizează cu un nivel de vid de minimum  $10^{-3}$  mbari, omogenizarea finală fiind asigurată prin minimum 6 topiri. Procedeul de prelucrare conform invenției permite obținerea unor straturi de retopire suprapuse, având granulație fină și conținut ridicat de oxid metalic complex, cu grosimi de 2...6 μm, utilizând un generator laser cu funcționare în regim continuu cu lungimea de undă în domeniul infraroșu de 975 μm, cu puterea maximă 1000 W, având modulul optic de prelucrare de

1500...200 mm, prelucrarea laser realizându-se pe probe preîncălzite la 320°C timp de 30 min, urmată de răcire controlată cu 150°C/h, cu puterea laserului de 180 W, viteza de procesare 65 cm/min, dimensiune spot 1 mm, înclinarea modulului optic de prelucrare 2...5° în direcția de deplasare, gazul de protecție Ag având debite diferențiate astfel: jet vertical coaxial prin capul de procesare - 12 l/min și jet suplimentar lateral cu înclinare 45° - 18 l/min, distanța de lucru între modulul optic și piesă fiind de 12 mm.

Revendicări: 3  
Figuri: 7

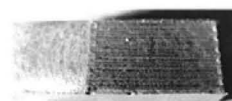
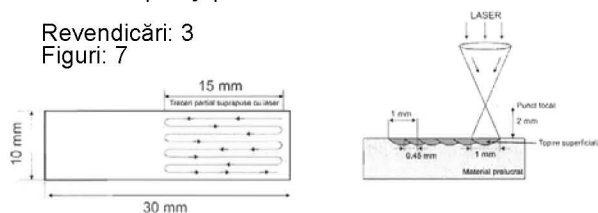


Fig. 4

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).



## **MATERIAL METALIC MICROALIIAT CU ZIRCONIU, YTRIU, HAFNIU ȘI TITAN PENTRU CENTRALE NUCLEARE GENERAȚIA 4R ȘI PROCEDEE DE OBTINERE ȘI DE PRELUCRARE CU LASER**

**Inventatori: GEANTĂ VICTOR, VOICULESCU IONELIA, ȘTEFĂNOIU RADU, FUGARU VIOREL, STANCIU ELENA-MANUELA, PASCU ALEXANDRU, POSTOLACHE CRISTIAN, IOAN MIHAIL-RĂZVAN**

Prezenta invenție se referă la un material metalic multi-element din sistemul FeCrAl, cu compoziția chimică Fe = 70%, Cr = 16%, Al = 8%, microaliiat cu zirconiu, ytriu, hafniu și titan, fiecare microelement în proporție de 1,5%, caracterizat prin aceea că prezintă o foarte bună rezistență la oxidare, coroziune și eroziune la temperaturi ridicate, capabil să formeze prin autogenerare straturi superficiale protectoare de oxid de aluminiu regenerabile, cu aderență ridicată la substrat, în medii metalice lichide (plumb sau amestecuri metalice plumb-bismut), rezistent la iradiere cu radiație gamma și care poate fi utilizat la confecționarea unor elemente pentru centrale nucleare din generația 4R, cu durități de 154 – 166 HV0.2, precum și tehnologia de obținere în instalații RAV și de prelucrare cu laser a suprafețelor active ale acestor componente.

În cadrul centralelor nucleare de generație 4R, mediul de răcire lichid pentru reactorul nuclear va fi realizat din metale cu punct de topire scăzut, precum Pb, Sn sau amestecuri PbBi. Astfel de medii de răcire asigură un regim de răcire controlat și eficient, putând fi cu ușurință optimizat în funcție de valorile parametrilor operaționali ai reactorului. Obiectivele noilor tipuri de centrale nucleare vizează obținerea de sisteme performante și sigure fără prezența hidrogenului în mediul de răcire, care este cunoscut pentru efectele sale dezastruoase asupra fragilizării aliajelor metalice [1 - 6].

Conceptul reactorului nuclear rapid răcit cu plumb (LRF) permite operarea într-un ciclu închis, cu un interval de realimentare cu combustibil nuclear îndelungat, estimat la circa 15 – 20 ani. Mediile de răcire metalice care vor fi utilizate (Pb sau amestecuri Pb-Bi), deși oferă un transfer mai eficient al căldurii și permit o mai bună optimizare a parametrilor funcționali ai reactorului, pot determina apariția unor efecte de corodare localizată, cu predilecție în zonele cu susceptibilitate față de coroziunea figurantă sub sarcină, ca urmare a condițiilor de expunere îndelungată la temperatura înaltă (400 – 600 °C) în sisteme cu tensiuni mecanice oscilante, generate de greutatea încărcăturii de metal lichid recirculat în permanentă. În astfel de condiții este necesară crearea unui strat de protecție la suprafața metalică expusă mediului de metal lichid (învelișul exterior al reactorului, conductele de recirculare a metalelor lichide, sisteme de distribuție etc), capabil să protejeze materialul împotriva efectelor de coroziune sau eroziune la temperaturi ridicate.

Cerințele privind proprietățile materialelor metalice utilizabile pentru astfel de aplicații sunt în pas cu noile tipuri de centrale nucleare. Astfel, centralele nucleare din generația 4R nu pot funcționa cu materiale (oțeluri) utilizate în generațiile anterioare, cu atât mai mult cele din generația I.

Procesele de deteriorare care sunt produse în cadrul structurii materialelor de către sistemele de generare a energiei nucleare impun, în momentul de față, realizarea unor clase speciale de aliaje metalice care să posede caracteristici de rezistență sporită și stabilitate micro structurală față de iradiere [7 - 10].

Materialele utilizate pentru diferitele componente din interiorul reactoarelor centralelor nucleare sunt supuse unor condiții de exploatare extrem de severe. În plus, fiabilitatea acestor componente trebuie să fie totală pe parcursul funcționării centralei, ca urmare a efectelor nocive pe care le pot produce asupra oamenilor și mediului. În cadrul sistemelor actuale, materialele cele mai utilizate în astfel de instalații sunt oțelurile inoxidabile aliate cu Cr și Ni, care însă nu mai pot face față condițiilor impuse de centralele nucleare din generația 4R.

La selecția materialelor utilizate pentru construcția cuvei reactorului și a elementelor circulante ale unei instalații nucleare, trebuie luați în considerare mai mulți factori de proiectare și proprietăți necesare ale materialelor utilizate pentru fiecare aplicație specifică în parte. Aceste componente pot fi procesate prin diverse tehnologii clasice, cum ar fi: laminare, îndoire, sudare, forjare etc. Materialele utilizate trebuie să prezinte caracteristici deosebite, printre care se includ: plasticitate, prelucrabilitate, ductilitate, rezistență la șoc termic sau dinamic, rezistență ridicată la tracțiune și la fluaj, temperatură de topire înaltă, stabilitate chimică în condițiile specifice ale mediului de lucru (temperaturi mai mari de 400 ... 600 °C, mediu eroziv și coroziv), rezistența la coroziune și eroziune, conductibilitate termică bună pentru a asigura un transfer optim de căldură.

Succint, aliajele metalice pentru centrale nucleare din generația 4R trebuie să îndeplinească următoarele condiții de bază:

- Să fie rezistente la oxidare la temperaturi ridicate;
- Să prezinte rezistență la coroziune și eroziune în mediu de radiații penetrante și în medii metalice lichide;
- Să aibă capacitatea de a forma continuu, prin autogenerare, un strat protector de oxid cu aderență ridicată.

Aliajele din clasa FeCrAl par a fi cele mai potrivite pentru astfel de aplicații. Ele sunt similare cu oțelurile inoxidabile feritice, au conținuturi mai ridicate de aluminiu și diferite elemente de microaliere, fiind proiectate pentru a fi utilizate la temperaturi de până la 1400 °C. Acestea prezintă proprietăți electrotermice deosebite: rezistivitate mare, coeficient de temperatură scăzut, durată de lucru îndelungată la temperaturi ridicate, precum și performanță ridicată privind rezistența la oxidare [11 - 14].

Rezistența la oxidare este dată de faptul că stratul superficial al aliajului metalic se oxidează în mediul de lucru cu formare de  $Al_2O_3$ , strat care împiedică oxidarea în profunzime la temperaturi ridicate. Stratul ceramic foarte subțire (2-20 microni) se comportă ca o barieră împotriva efectelor corozive sau erozive produse de agentul metalic lichid de răcire și oferă o protecție optimă. Datorită coeficienților diferiți de dilatare termică ai matricei metalice și ai oxidului, există posibilitatea exfolierii stratului de oxid în timpul funcționării, într-o măsură mai mare sau mai mică. Condiția principală pentru asigurarea protecției eficiente este ca densitatea stratului să fie suficient de mare și ca acesta să nu se exfolieze în timpul funcționării instalației.

În literatura de specialitate sunt cunoscute multiple abordări ale acestei probleme, atât în brevete, cât și în articole de specialitate. Astfel, materialele metalice din clasa FeCrAl aliate cu diferite adaosuri de pământuri rare și alte elemente de aliere, cum ar fi Mo, Si, Ti, Mn și cu conținuturi reduse de impurități (C, N, O, S, P, sub 0,05%) sau alte elemente de aliere, cum ar fi Ni, Cu (sub 0,5%), Mg, Ca (sub 0,005%) sunt investigate în lucrările [15 - 20]. Valorile scăzute ale concentrației elementelor de aliere din material sunt necesare pentru a evita o

influență negativă asupra tendinței de fisurare și a aderenței stratului de alumina formată la suprafața aliajului metalic.

În lucrările [15, 18] sunt studiate aliaje fier-crom-aluminiu cu proprietăți îmbunătățite la temperaturi ridicate. Aceste aliaje sunt obținute prin metalurgia pulberilor și sunt caracterizate prin existența unor grăunți alungiți stabili la temperaturi ridicate. O metodă de producere a acestor materiale este aceea de aliere mecanică, consolidarea mecanică a pulberii obținute pentru reducerea cu cel puțin 10 % a produsului, urmate de încălzire pentru a obține grăunți alungiți cu ductilitate și rezistență bună la oxidare la temperatura camerei și la temperaturi ridicate.

US Patent 4414023 prezintă tehnologia de obținere a unui aliaj din oțel inoxidabil feritic (C < 0,05)% rezistent la oxidare termică la temperaturi ridicate. Aliajul fier-crom-aluminiu conține 8 ... 25 % crom, 3 ... 8 % aluminiu, până la 4 % siliciu, < 0,05 azot, < 0,02% oxigen, <0,5 % cupru, <1% nichel, < 0,04 fosfor, <0,03% sulf, (Ca + Mg) < 0,005% și adaosuri de 0,002 ... 0,06 ceriu, lantan, neodim, praseodim și alte pământuri rare, care permit formarea la suprafața acestuia a unei suprafețe aderente de oxid de aluminiu texturat [16].

O altă soluție poate fi un oțel inoxidabil feritic (<0,02 %C) utilizat ca substrat pentru materiale de catalizatori, cu compoziție chimică: 15 - 21 % Cr, 8 - 12 % Al, 0,01 - 0,09 % Ce, 0,02-0,1 % alte elemente rare (< 0,3 % V, < 0,3 % Ti, < 0,5 % Zr, < 0,3 % Nb), restul fiind Fe, cu impuritățile în limite care apar în mod normal. Aceste aliaje cu conținut ridicat de Al prezintă o bună prelucrabilitate la cald și la rece [17].

În lucrarea [19] este prezentat un oțel feritic, rezistent la temperaturi înalte, a cărui rezistență la oxidare este obținută prin adăugarea unor elemente cu afinitate mare pentru oxigen (zirconi, titan și pământuri rare). Prin microaliere, alungirea la fluaj sub sarcină la temperaturi peste 900 °C se reduce considerabil, iar capacitatea de rezistență termică se mărește. Stratul de oxid format asigură funcția de protecție în urma aplicării unor tratamente termice continue și/sau ciclice. Compoziția chimică a unui astfel de oțel este următoarea: < 0,10 % C, < 0,80 % Si, 0.10 - 0.50 % Mn, < 0,035 % P, < 0,020 % S, 12 ... 30 % Cr, 0.10 ... 1.0 % Mo, < 1 % Ni, 3.5 ... 8 % Al, 0.01 ... 1 % Zr, 0.003 ... 0.8 % metale rare, 0,003 ... 0,30 % Ti, 0.003 ... 0.050 % N, restul Fe și impurități accidentale.

Un alt oțel inoxidabil feritic de înaltă rezistență pentru table laminate la cald conține 10 ...40 % Cr, 1 ... 10 % Al și restul Fe, care prezintă rezistență de rupere în domeniul 120 - 200 kgf / mm<sup>2</sup> și o limită de curgere de 0,2 %. Tehnologia implicată în fabricarea acestei table din oțel inoxidabil cuprinde tratamente de recoacere în intervalul 80 ... 500 °C, laminare la rece, cu un raport de reducere totală de la prima trecere până la trecerea finală de minimum 75 % [20].

În lucrările [21, 22] sunt prezentate performanțele tehnice ale aliajelor pe bază de fier cu conținut ridicat de aluminiu și care servesc pentru acoperiri metalice rezistente la temperaturi ridicate. Studiul rezistenței la coroziune și eroziune în mediu de metale lichide (plumb și bismut sau aliaj lichid Pb-Bi) la temperaturi ridicate este prezentat în lucrările [23 - 25]. În acestea sunt analizate diferite metode pentru obținerea și testarea materialelor, gama de valori pentru compoziția chimică și domeniul de aplicabilitate.

Materiale metalice utilizate la temperaturi ridicate în mediu oxidant se bazează pe formarea unui strat de oxid protector, format la nivelul interfeței metalice aflate în contact cu mediul de lucru. Cromul este un element de aliere de bază în oțelurile feritice, care pot fi utilizate la temperaturi de până la 900 °C. Dioxidul de crom care

se formează pe suprafața aliajelor care conțin crom nu oferă suficientă protecție la oxidare în atmosfere oxidante, la temperaturi mai ridicate. Acest lucru se datorează, în principal, formării unor fisuri cauzate de solicitările termice în stratul de oxid, sau ca urmare a formării de  $\text{CrO}_3$  volatil. Adăugarea unor cantități mici ( $< 1\%$  greutate) de elemente reactive sau pământuri rare, conduce la creșterea rezistenței la oxidare a oxidului de crom și la creșterea aderenței față de substratul metalic.

În consecință, pentru aplicații exploatabile în medii oxidante, la temperaturi cuprinse în intervalul  $900 \dots 1300^\circ\text{C}$ , aliajele Fe-Cr care conțin aluminiu formează un strat exterior de  $\alpha$ -alumină. Alumina este, din punct de vedere termodinamic, mai stabilă decât dioxidul de crom și are un punct de topire mai ridicat. Transportul reactanților prin stratul de alumină este mai lent în comparație cu cel prin dioxidul de crom. În acest context, este recomandată prezența aluminiului în oțeluri și alte aliaje care conțin crom și care lucrează la temperaturi ridicate. Având în vedere temperaturile de topire ale acestor aliaje ( $1200 \dots 1400^\circ\text{C}$ ), se recomandă utilizarea lor pentru aplicații structurale până la temperaturi de lucru de  $1000^\circ\text{C}$ .

La conținuturi ridicate de aluminiu în aliaj, capacitatea de a forma o suprafață texturată și uniformă de oxid de aluminiu, care este dorită în aliajele FeCrAl, devine neregulată. Astfel, la valori de peste  $8\%$  Al, se remarcă o reducere marcantă a capacității de texturare a suprafeței de oxid de aluminiu, formându-se mai ales, mănunchiuri aciculare de alumină. Proiectarea optimă a conținutului de Al în aliajele FeCrAl trebuie să fie în corelație cu conținutul de crom, conform relației:  $\% \text{Al} = (40 - \% \text{Cr})$  [16]. În același timp, creșterea conținutului de Cr peste  $23\%$  poate provoca formarea fazei sigma, care poate determina fragilizarea matricei metalice, iar conținuturi sub  $12\% \text{Cr}$  nu oferă rezistență la oxidare.

Stratul protector de oxid capabil de auto-generare, cu aderență ridicată la substratul din aliaj FeCrAl trebuie să fie texturat și cu o bună rezistență mecanică, astfel încât să nu se fisureze sau exfolieze. Metodele curente de creare a unor straturi de oxid complex sunt: depunerea de straturi prin pulverizare cu plasmă în vid (PVD), retopire superficială cu jet de electroni, iradiere cu laser, depunere prin metalizare cu plasmă [29 - 32]. Prin aceste metode de retopire se încearcă eliminarea porozității din stratul de superficial de oxid și obținerea unei rugozități cât mai mici, pentru a nu mari efectul de aderare mecanică a plumbului topit la suprafața materialului. În literatura de specialitate sunt consemnate studii și cercetări privind influența separată a elementelor de microaliere aliere asupra formării filmului de oxid pe suprafața probelor, precum și a proprietăților lor mecanice [33 - 37].

În prezenta propunere de brevet, la alegerea compozițiilor chimice ale aliajelor FeCrAl microaliate cu zirconiu, ytriu, hafniu și titan etc s-a ținut cont de influențele pe care elementele de aliere le au asupra proprietăților acestor materiale, astfel:

- Valoarea conținutului de Al din aliaj a fost proiectată în intervalul  $4 - 10\%$  Al. Motivația este dată de faptul că la conținuturi mai ridicate de aluminiu, capacitatea acestuia de a forma o suprafață texturată și uniformă de oxid de aluminiu, care este favorabilă în aliajele FeCrAl, devine neregulată. Astfel, la valori de peste  $8\%$  Al, se remarcă o reducere marcantă a capacității de texturare a suprafeței de oxid de aluminiu, cu formare de mănunchiuri din fibre de alumină. Valori mai mici ale conținutului de Al nu asigură rezistență corespunzătoare la oxidare.
- Valoarea conținutului de Cr din aliaj trebuie să se găsească în intervalul  $12 - 18\%$ . Motivația este dată de faptul că la creșterea conținutului de crom peste  $23\%$  se poate forma faza sigma, cu efecte negative asupra

fragilizării matricei metalice. Conținuturi de crom sub 12 % nu oferă suficientă rezistență la oxidare.

- Adăugarea unor elemente de tip pământuri rare (ceriu), precum și de alte elemente cu afinitate mare pentru oxigen (zirconiu, ytriu, hafniu, titan) conduce la stabilizarea structurii stratului superficial și formarea unor oxizi extrem de stabili pe suprafața aliajelor FeCrAl, cu aderență foarte mare la substrat din FeCrAl [26 - 27]. Conținutul individual pentru aceste elemente este situat în domeniul 1 – 3 %.
- Conținutul de fier din aliaje va rezulta din bilanțul de elemente. Se vor limita la minimum conținuturile elementelor carbon și azot din aliaj, întrucât formarea de carburi și nitruri conduce la fragilizarea stratului de oxid. De aceea, conținutul de carbon se limitează la 0,03 %, iar conținutul de azot la 0,02 %, iar valorile cumulate ale conținuturilor de carbon și azot nu vor depăși 0,04 % (C+N).

**Materialul metalic multielement** care face obiectul invenției, prezentând elementul de noutate al utilizării concomitente a Zr, Y, Hf și Ti, are compoziția chimică: Fe = 70%, Cr = 16%, Al = 8%, Zr = 1,5%, Y = 1,5%, Hf = 1,5%, Ti = 1,5% și este caracterizat prin aceea că prezintă o foarte bună rezistență la oxidare, coroziune și eroziune la temperaturi ridicate, este capabil să formeze prin autogenerare straturi superficiale protectoare de oxid de aluminiu regenerabile, cu aderență ridicată la substrat, în medii metalice lichide (plumb sau amestecuri metalice plumb-bismut), în condiții de iradiere, având duritatea cuprinsă în domeniul 154 – 166 HV0.2 și care poate fi utilizat la confecționarea unor elemente pentru centrale nucleare din generația 4R, care poate fi obținut în instalații RAV și care permite prelucrarea cu laser a suprafețelor active.

**Procedeele de obținere** a materialului metalic multielement este caracterizat prin aceea că materialele metalice utilizate pentru obținere Al, Cr, Fe, Zr, Y, Hf, Ti, sunt de puritate cât mai avansată (peste 99,5 %), selectate și pregătite adecvat din punct de vedere granulometric pentru introducerea în instalația RAV -VAR (**R**etopire cu **A**rc în **V**id – **V**acuum **A**rc **R**emelting), pentru care calculul de încărcătură ține cont de pierderile masice ale elementelor chimice din timpul elaborării, pierderi dependente de caracteristicile tehnice ale instalației, procedura de lucru și caracteristicile fizico-chimice ale materialelor. Limitarea conținutului de carbon se va face prin utilizarea în încărcătură a unui fier tip ARMCO (marca MK3) cu 0,02 %C. Limitarea conținutului de azot se va face prin elaborarea aliajului metalic în instalația de retopire cu arc în vid – VAR, realizându-se în interiorul instalației un nivel de vid de minimum  $10^{-3}$  mbari. Prin treceri succesive ale arcului electric peste încărcătura metalică, aceasta se topește luând forma cavității practice în placa de cupru, omogenizarea finală fiind asigurată prin minimum 6 topiri.

**Procedeele de prelucrare superficială cu laser** este caracterizat prin aceea că permite obținerea unor straturi de retopire suprapuse, având granulație fină și conținut ridicat de oxid metalic complex, aderent și uniform structurat, cu grosimi cuprinse între 2 și 6  $\mu\text{m}$ , care reprezintă bariere împotriva efectelor corozive sau erozive produse de agentul metalic lichid de răcire, utilizându-se un generator laser cu funcționare în regim continuu și cu lungimea de undă în domeniul infraroșu de 975  $\mu\text{m}$ , cu putere maximă de 1000 W, având un modul optic de prelucrare cu laser în domeniul focal cuprins între 150 – 200 mm, sistem care permite furnizarea coaxială a gazului de protecție, deplasarea capului de prelucrare fiind realizată cu un sistem de manipulare și poziționare în coordonate carteziane. Prelucrarea cu laser se efectuează pe probe FeCrAl microaliate, preîncălzite la 320 °C timp de 30 de

minute, după prelucrare fiind efectuată răcirea controlată cu 150 °C oră, parametrii de lucru fiind: Putere laser - 180W; Viteza de procesare - 65 cm/min; Dimensiune spot - 1mm; Înclinare modul optic de prelucrare - 2-5° în direcția de deplasare; Gaz de protecție argon cu debite diferențiate astfel: Jet vertical coaxial prin capul de procesare - 12 l/min și jet suplimentar din lateral (înclinare 45°) - 18 l/min; Distanța de lucru între modulul optic de procesare și piesă - 12mm.

De asemenea, prezenta invenție înlătură o parte a dezavantajelor pe care le au alte materiale similare prezentate anterior, adaugând elemente și avantaje importante pentru domenii de solicitare complexe: corozive, erozive, condiții de iradiere, solicitări mecanice etc., cum ar fi:

- Materialul metalic utilizează în procesul de obținere, în premieră, patru tipuri de elemente, zirconiu, ytriu, hafniu și titan, toate cu mare afinitate pentru oxigen;
- Materialul metalic realizat deține, în același timp, excelente proprietăți de rezistență ridicată în medii corozive, erozive, condiții de iradiere, datorită compoziției chimice adecvate și microalierii cu elemente, având mare afinitate pentru oxigen, capabile să formeze prin autogenerare straturi de oxizi stabili pe suprafața acestora;
- Materialul metalic rezultat permite obținerea în structura metalică a unor durități de circa 154 – 167 HV0.2, care pot asigura o bună prelucrabilitate mecanică;
- Compoziția chimică poate fi foarte riguros controlată în cadrul procesului tehnologic de obținere, prin utilizarea unor materiale metalice de puritate avansată, prin tehnologia de obținere-rafinare în instalația RAV;
- Tehnologia de obținere poate fi extinsă fără probleme pe instalații similare de capacități mai mari.

**Un exemplu** de realizare a invenției în cadrul Laboratorului de Elaborarea și Rafinarea Aliajelor Metalice – ERAMET al Facultății de Știința și Ingineria Materialelor a Universității Politehnice din București este prezentat în cele ce urmează. Materialele metalice utilizate (, Cr, Fe, Al, Zr, Y, Hf, Ti) având puritate ridicată (peste 99,5 %) au fost selectate și pregătite mecanic (granulometric, 5 – 10 mm) adecvat introducerii în instalația de retopire cu arc în vid RAV - VAR. Calculul de încărcătură a ținut cont de pierderile masice prin oxidare ale elementelor chimice în timpul elaborării, care sunt dependente, în principal, de caracteristicile tehnice ale instalației, de nivelul de vid și de proprietățile fizico – chimice ale materialelor utilizate. Introducerea materialelor metalice în alveolele practicate în placa de bază din cupru răcită cu apă (fig. 1) s-a făcut uniform pentru o omogenizare cât mai ușoară, în timpul procesului de elaborare, baia metalică fiind protejată de oxidare atât prin regimul de lucru cu nivel de presiuni redus (vid tehnic de minimum  $10^{-3}$  mbari), cât și prin utilizarea unei atmosfere inerte și controlate de argon. Prin treceri succesive ale arcului electric peste încărcătura metalică, aceasta se topește luând forma cavității practicate în placa de cupru (fig. 2), omogenizarea finală fiind asigurată prin minimum 6 topiri. Microstructura de turnare a acestor tipuri de aliaje metalice este prezentată în fig. 3 și constă în dendrite fine cu precipitari de compusi intermetalici în spațiul interdendritic, fără discontinuități de tip fisuri, incluziuni sau pori.

Prin aplicarea unei proceduri de prelucrare superficială cu laser (fig. 4) s-au obținut straturi de retopire suprapuse (fig. 5), având granulație fină și conținut ridicat de oxid metalic complex (fig. 6), aderent și uniform structurat, cu grosimi cuprinse între 2 și 6 μm, care reprezintă bariere împotriva efectelor corozive sau erozive

produse de agentul metallic lichid de răcire. Prelucrarea s-a realizat utilizând un generator laser cu funcționare în regim continuu și cu lungimea de undă în domeniul infraroșu apropiat de 970 - 1064  $\mu\text{m}$ , cu putere maximă de 1000 W și lungime de undă de 975  $\mu\text{m}$ , având un modul optic de prelucrare cu laser în domeniul focal cuprins între 150 – 200 mm. Sistemul de prelucrare permite furnizarea coaxială a gazului de protecție, deplasarea capului de prelucrare cu laser fiind realizată cu un sistem de manipulare și poziționare în coordonate carteziane.

Procedura de prelucrare superficială cu laser a fost testată pe probe rectangulare, cu lungime de 30mm, lățime de 10mm și grosime de minim 5 mm. Aria de prelucrare a fost cuprinsă între 100 – 150  $\text{mm}^2$ . Înainte de prelucrarea cu laser, probele au fost prelucrate mecanic prin frezare, apoi au fost degresate și șlefuite cu hârtie abrazivă P600. Prelucrarea cu laser s-a efectuat pe probele preîncălzite la 320  $^{\circ}\text{C}$  timp de 30 de minute, după prelucrare fiind efectuată răcirea controlată cu 150  $^{\circ}\text{C}$  oră. Parametrii de lucru la prelucrarea cu laser sunt: Putere laser - 180W; Viteza de procesare - 65 cm/min; Dimensiune spot - 1mm; Înclinare modul optic de prelucrare - 2-5 $^{\circ}$  în direcția de deplasare; Gaz de protecție argon cu debite diferențiate astfel: Jet vertical coaxial prin capul de procesare - 12 l/min și jet suplimentar din lateral (înclinare 45 $^{\circ}$ ) - 18 l/min; Distanța de lucru între modulul optic de procesare și piesă - 12mm.

Analizele de micro-compoziție chimică locală realizate cu spectrometrul de raze X dispersiv în energie (EDS) cu rezoluția la  $\text{MnK}\alpha$  de 133 eV au evidențiat faptul că elementele de microaliere (Zr, Y, Ti, Hf) se regăsesc în diferite proporții în stratul de oxid compact, aderent și continuu prezent la suprafața probelor din aliaj FeCrAl microaliat, variațiile de concentrație fiind date de distanța față de suprafața. Prelucrarea cu laser a determinat modificarea morfologiei stratului de oxid, care are o textură mai fină și o grosime mai uniformă (fig. 6), comparativ cu aspectul neregulat observat în zonele care nu au fost prelucrate cu laser (fig. 7).



### Bibliografie

1. www.world-nuclear.org. Introduction to Generation IV Nuclear System Energy and the International Forum.
2. Tim Leahy. The Role of GIF International Cooperation in US Advanced Reactor R&D, 2011.
3. Allen, T. R., Crawford D. C. Lead-Cooled Fast Reactor Systems and the Fuels and Materials Challenges. Science and Technology of Nuclear Installations, Volume 2007, Article ID 97486.
4. Locatelli, Giorgio; Mancini, Mauro; Todeschini, Nicola (2013-10-01). "Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects". Energy Policy. **61**: 1503–1520. doi:10.1016/j.enpol.2013.06.101.
5. \*\*\* - "The Generation IV international forum holds their 36th meeting on Monday 18th Nov 2013 in Brussels."
6. \*\*\* - Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems, January 2014.
7. Yiren Chen. Irradiation effects of HT-9 martensitic steel. Nuclear Engineering and Technology, Volume 45, Issue 3, June 2013, Pages 311-322. <https://doi.org/10.5516/NET.07.2013.706>.
8. Morozov O., Zhurba V., Neklyudov I., Mats O., Progolaieva V., Boshko V. Structural Transformations in Austenitic Stainless Steel Induced by Deuterium Implantation: Irradiation at 295 K. Nanoscale Res Lett. 2016 Dec;11(1):44. doi: 10.1186/s11671-016-1251-x.
9. \*\*\* - Irradiation effects on the microstructure and properties of metals. A symposium sponsored by ASTM Committee on nuclear Application and Measurement of radiation, St. Louis, Mo, 4-6 May, 1976.
10. L.E. Steele. Neutron Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessel Steels. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975.
11. Cedergren, M., Göransson, K. Ferritic stainless steel for use in high temperature applications. United States Patent 6773660.
12. Cairns, R. L., Benjamin, J. St. Iron-chromium-aluminum alloys with improved high temperature properties. United States Patent 3992161.
13. Aggen, G. Borneman, P.R. Iron-chromium-aluminum alloy and article and method therefor United States Patent 4414023.
14. Uehara, T. Minagi, Y., Inoue, K. Ferritic Fe-Cr-Ni-Al alloy having excellent oxidation resistance and high strength and a plate made of the alloy. United States Patent Application 20020124913.
15. Robert Lacock Benjamin, John Stanwood. Iron-chromium-aluminum alloys with improved high temperature properties. US Patent 3992161, 1974.
16. Aggen, G., Borneman, P.R. Iron-chromium-aluminum alloy and method therefor. US Patent 4414023, April 12, 1982.
17. Johansson, S., Rogberg, B. Ferritic stainless steel alloy and its use as a substrate for catalytic converters. WO 1999000526 A1, 1998.
18. Bieber, C.G. Corrosion resistant ferritic stainless steel. US Patent 3837847, September 24, 1974.
19. Bohnke, K., Brandis, H., Domalski, H.H., Fleischer, H.J., Frinken, H. Semi-finished products of ferritic steel and catalytic substrate containing same. US Patent 4859649, February 26, 1988.
20. Araki, J., Nakatuka, J., Murata, W., Sumitomo, H., Kasuya, M., Ota, H., Kato, Y., Fukaya, M., Ohmura, K., Yamanaka, M., Fudanoki, F. Fe-Cr-Al alloy,

- catalytic substrate comprising the same and method of preparation. US Patent 5411610, May 2, 1995.
21. Pint, B.A., Zhang, Y. Performance of Al-rich content resistant coating for Fe based alloys. *Materials and Corrosion*, 2010, 61, no.9999.
  22. Ustinovshikov, Y., Stinovshikov, B., Pushkarev, B., Igumnov, I. Fe-rich portion of the Fe-Cr phase diagram: electron microscopy study. *Journal of Materials Science* 37 (2002), p. 2031 – 2042.
  23. El Hassan, N., Guillot, K., Desgranges C., Martinelli, L. Study of corrosion mechanism of T91 at intermediate oxygen concentration: Comparison between Pb-Bi and gas phase reaction, CEA Saclay, France, 2009.
  24. Martín-Muñoz, F. J., Soler L., Gómez-Briceño, D. Corrosion behavior of weld stainless steels in stagnant LBE. Department of Technology, CIEMAT, Spain.
  25. Nam H.O., Lim, J., Han, D.Y., Hwang, I.S. Dissolved oxygen control and monitoring implementation in the liquid lead–bismuth eutectic loop: HELIOS. *Journal of Nuclear Materials* 376 (2008) 381–385.
  26. Pillis, M.F., Correa, O.V., De Araújo E.G., Ramanathan, L.V. Oxidation Behavior of FeCr and FeCrY Alloys Coated with an Aluminium Based Paint. *Materials Research*, Vol. 11, No. 3, 251-256, 2008.
  27. Allen, R. E. Strengthening of Fe-Cr-Al-Y Oxidation Resistant Alloys. General Electric CO Cincinnati Ohio Material and Process Technology. Report, jan. 25, 1971.
  28. Jianu, A. Corrosion barriers for in-core components of nuclear reactors. Conference “Diaspora”, București, octombrie 2010.
  29. Jianu, A., Weisenburger, A., Heinzl, A., Fetzer, R., Delgiacco, M., An, W., Mueller, G., Voiculescu, I., Geantă, V. Alumina scale formation on FeCrAl-alloys exposed to 400-600 °C in oxygen containing liquid lead (E11-P-1-12 (1961/1/1)). European Congress on Advanced Materials and Process, EUROMAT 2011, 12-15 September 2011, Montpellier, France.
  30. Liu, C.A., Humphries, M.J., Krutenat, R.C. Production of FeCrAlY and CoCrAlY coatings by laser surface fusion and their oxidation behavior. *Thin Solid Films*, Volume 107, Issue 3, 23 September 1983, p. 269-275.
  31. Liu, C.A., Humphries, M.J. Effects of Process Parameters on Laser Surface Modification. LIA (Laser Institute of America), Volume 38, 1984, p. 108-117.
  32. Kadolkar, P., Dahotre, N.B. Variation of structure with input energy during laser surface engineering of ceramic coatings on aluminum alloys. *Applied Surface Science*, Volume 199, Issues 1-4, 30 October 2002, p. 222-233.
  33. Geantă, V., Voiculescu, I., Ștefănoiu, R., Jianu, A. Influence of chemical composition of FeCrAl alloys on the microhardness. *Metalurgia International*, vol. XVI (2011), no. 5, ISSN 1582-2214, p.153-156.
  34. V. Geantă, I. Voiculescu, I. Miloșan, R. Ștefănoiu, R. Trușcă, D.D. Daisa. Titanium influence on the microstructure of FeCrAl alloys. 10-th international Conference on Materials science and Engineering, BRAMAT 2017, 8 – 11 March, 2017, Brașov, Romania.
  35. Geantă, V., Voiculescu, I., Stanciu, E.M. Hafnium influence on the microstructure of FeCrAl alloys. International Conference on Innovative Research, May 19-20 2016 – ICIR Euroinvent. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Volume 133 (2016) UNSP 012016. doi: 10.1088/1757-899X/133/1/012016. Accession Number: WOS: 000391140000016.

36. V. Geantă, I. Voiculescu, A. D. Jianu, H. Binchiciu. The effects of zirconium on the microstructure and mechanical properties of the FeCrAl alloys for 4R nuclear power plants. 10-th International Conference on sustainable Energy and Environmental Protection, 27-30 June 2017, Bled, Slovenia, doi.org/10.18690/978-961-286-059-2.1, ISBN 978-961-286-059-2.
36. Geantă, V., Voiculescu, I., Stanciu, E.M. Hafnium influence on the microstructure of FeCrAl alloys. International Conference on Innovative Research, May 19-20 2016 – ICIR Euroinvent. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Volume 133 (2016) UNSP 012016. doi: 10.1088/1757-899X/133/1/012016. Accession Number: WOS: 000391140000016.
37. V. Geantă, I. Voiculescu, A. D. Jianu, T. Cherecheș, R. Trușcă, I. Miloșan. Microstructural characterization of some FeCrAl alloys designed for new generation power plant 4R. 9-th international Conference on Materials science and Engineering, BRAMAT 2015, 5 – 7 March, 2015, Brașov, Romania.

## Revendicări

- 1. Material metallic multielement** având ca element de noutate utilizarea concomitentă a Zr, Y, Hf și Ti, are compoziția chimică: Fe = 70%, Cr = 16%, Al = 8%, Zr = 1,5%, Y = 1,5%, Hf = 1,5%, Ti = 1,5%, care este caracterizat prin aceea că prezintă o foarte bună rezistență la oxidare, coroziune și eroziune la temperaturi ridicate, capabil să formeze prin autogenerare straturi superficiale protectoare de oxid de aluminiu regenerabile, cu aderență ridicată la substrat, în medii metalice lichide (plumb sau amestecuri metalice plumb-bismut), în condiții de iradiere, având duritatea cuprinsa in domeniul 154 – 166 HV0.2 și care poate fi utilizat la confecționarea unor elemente pentru centrale nucleare din generația 4R, care poate fi obținut în instalații RAV - VAR și care permite prelucrarea cu laser a suprafețelor active.
- 2. Procedeu de obținere** a materialului metallic multielement microaliat, caracterizat prin aceea că materialele metalice utilizate pentru obținere Al, Cr, Fe, Zr, Y, Hf, Ti, sunt de puritate cât mai avansată (peste 99,5 %), selectate și pregătite adecvat din punct de vedere granulometric pentru introducerea în instalația RAV - VAR (**Retopire cu Arc în Vid – Vacuum Arc Remelting**), pentru care calculul de încărcătură ține cont de pierderile masice ale elementelor chimice din timpul elaborării, pierderi dependente de caracteristicile tehnice ale instalației, procedura de lucru și caracteristicile fizico-chimice ale materialelor. Limitarea conținutului de carbon se va face prin utilizarea în încărcătură a unui fier tip ARMCO (marca MK3) cu 0,02 %C, iar limitarea conținutului de azot se va face prin elaborarea aliajului metallic în instalația de retopire cu arc în vid – RAV - VAR, realizându-se în interiorul instalației un nivel de vid de minimum  $10^{-3}$  mbari, iar prin treceri succesive ale arcului electric peste încărcătura metalică, aceasta se topește luând forma cavității practice în placa de cupru, omogenizarea finală fiind asigurată prin minimum 6 topiri.
- 3. Procedeu de prelucrare superficială cu laser**, caracterizat prin aceea că permite obținerea unor straturi de retopire suprapuse, având granulație fină și conținut ridicat de oxid metallic complex, aderent și uniform structurat, cu grosimi cuprinse între 2 și 6  $\mu\text{m}$ , care reprezintă bariere împotriva efectelor corozive sau erozive produse de agentul metallic lichid de răcire, utilizându-se un generator laser cu funcționare în regim continuu și cu lungimea de undă în domeniul infraroșu de 975  $\mu\text{m}$ , cu putere maximă de 1000 W, având un modul optic de prelucrare cu laser în domeniul focal cuprins între 150 – 200 mm, sistem care permite furnizarea coaxială a gazului de protecție, deplasarea capului de prelucrare fiind realizată cu un sistem de manipulare și poziționare în coordonate carteziene. Prelucrarea cu laser se efectuează pe probe FeCrAl microaliate, preîncălzite la 320 °C timp de 30 de minute, după prelucrare fiind efectuată răcirea controlată cu 150 °C oră, parametrii de lucru fiind: Putere laser - 180W; Viteza de procesare - 65 cm/min; Dimensiune spot - 1mm; Înclinare modul optic de prelucrare - 2-5° în direcția de deplasare; Gaz de protecție argon cu debite diferențiate astfel: Jet vertical coaxial prin capul de procesare - 12 l/min și jet suplimentar din lateral (înclinare 45°) - 18 l/min; Distanța de lucru între modulul optic de procesare și piesă - 12mm.

**Borderou de figuri**

Fig. 1. Placa de cupru a instalației RAV - VAR pentru obținerea materialului metalic FeCrAl microaliat cu Zr, Y, Hf și Ti.



Fig. 2. Material metalic multicomponent FeCrAl microaliat cu Zr, Y, Hf și Ti, obținut în instalația RAV - VAR.

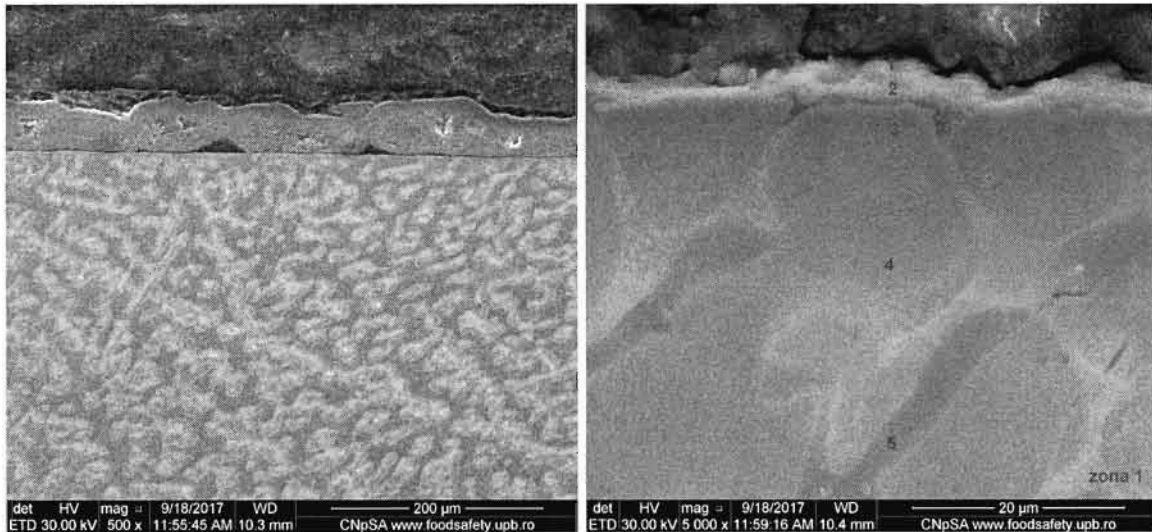


Fig. 3. Microstructură dendritică de turnare a materialului metalic multielement cu duritate și tenacitate ridicate. Dendrite de fază Fe $\alpha$  înalt aliată și precipitări inter-dendritice bogate în elemente de micro-aliere (Ti, Zr, Hf, Y)  
a) 500x; b) (5000x).

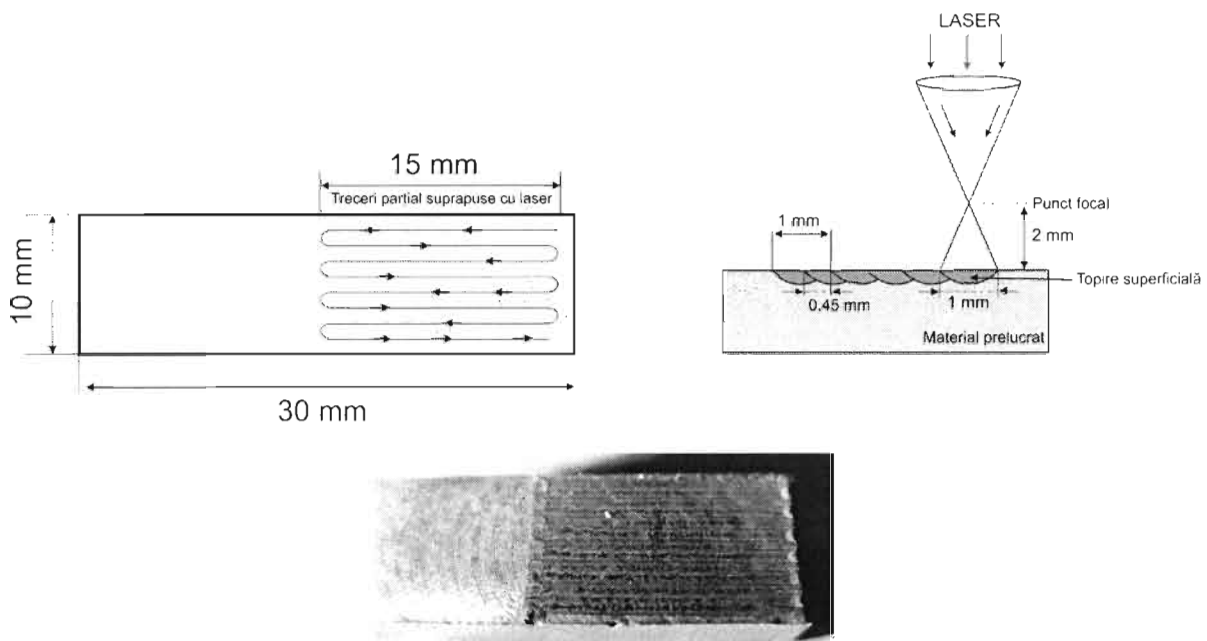
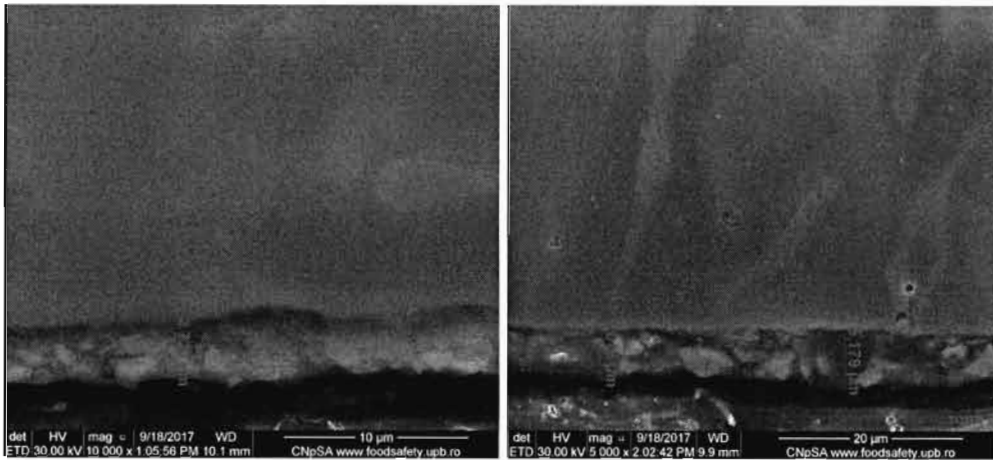


Fig. 4. Schema de prelucrare cu laser și aspectul suprafețelor prelucrate în cazul aliajelor multicomponent FeCrAl microaliate cu Zr, Y, Hf și Ti.



a) (10000x)

b) 5000x

- Fig. 5. Microstructura stratului de oxid complex în secțiune transversală:  
 (a) Grosime strat de  $2,70\mu\text{m}$ , conținând elementele (% greutate): O=28,93%; Al=8,47%; Cr=7,02%; Fe=45,81%; Y=4,62%; Zr=4,19%; Ti=0,95%.  
 (b) Grosime strat de  $6\mu\text{m}$  conținând elementele (% greutate): Al=8,17%; Cr=13,36%; Fe=64,01%; Y=4,9%; Zr=7,23%; Hf=2,32%.



Fig. 6. Aspectul stratului prelucrat cu laser în secțiune transversală. Dendrite fine orientate cvasi-perpendicular pe suprafața și strat de oxid format superficial (50x).

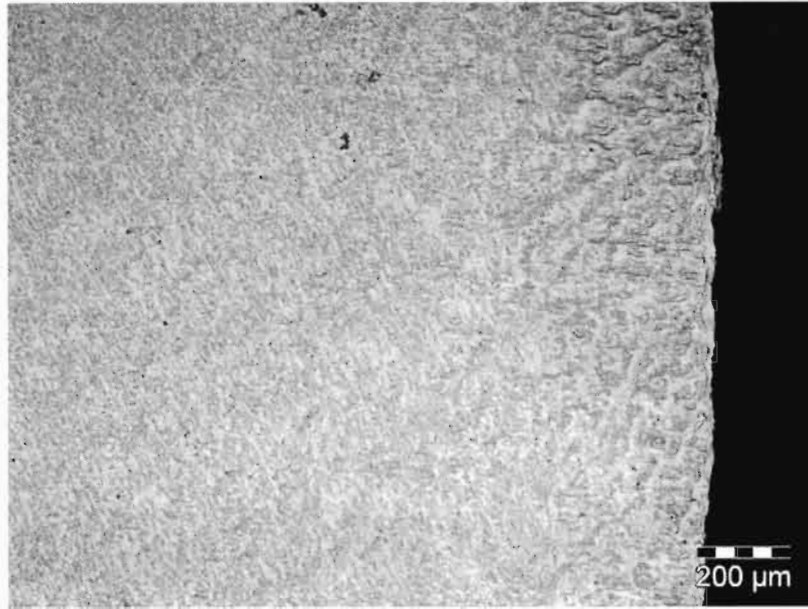


Fig. 7. Microstructura stratului de oxid in sectiune transversala prin zona neprelucrata cu laser (200x).