



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00762**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2022** BOPI nr. **8/2022**

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

(73) Titular:

- **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 NEGULICI NR.40, ET.3, AP.4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **FUGARU VIOREL, STR.PARIS 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-RĂZVAN, 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 NEGULICI NR.40, ET.3, AP.4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **FUGARU VIOREL, STR.PARIS 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-RĂZVAN, STR.PRICOPAN NR.26, BL.51, SC.4, ET.2, AP.59, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- CN 106399846 A; FR 2672833 B1;**
- CN 106436112 A**

(54) **ALIAJ TIP FeCrAl(Y) ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI PRODUS DIN ACEST ALIAJ**



RO 133180 B1

1 Invenția se referă la un material metalic multi-element din sistemul FeCrAl, microaliat
cu elemente care îi conferă o foarte bună rezistență la oxidare, coroziune și eroziune la
3 temperaturi ridicate, capabil să formeze prin autogenerare straturi superficiale protectoare
de oxid de aluminiu regenerabile, cu aderență ridicată la substrat, în medii metalice lichide
5 (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
7 4R, cu durități de 154-166 HV0.2, precum și la un procedeu de obținere a unui produs din
acest aliaj.

9 În cadrul centralelor nucleare de generație 4R, mediul de răcire lichid pentru reactorul
nuclear trebuie realizat din metale cu punct de topire scăzut, precum Pb, Sn sau amestecuri
11 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
13 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
15 dezastruoase asupra fragilizării aliajelor metalice.

 Conceptul reactorului nuclear rapid răcit cu plumb (LRF) permite operarea într-un
17 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
19 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
21 predilecție în zonele cu susceptibilitate față de coroziunea figurantă sub sarcină, ca urmare
a condițiilor de expunere îndelungată la temperatură înaltă (400-600°C) în sisteme cu
23 tensiuni mecanice oscilante, generate de greutatea încărcăturii de metal lichid recirculat în
permanență. În astfel de condiții este necesară crearea unui strat de protecție la suprafața
25 metalică expusă mediului de metal lichid (învelișul exterior al reactorului, conductele de
recirculare a metalelor lichide, sisteme de distribuție etc.), capabil să protejeze materialul
27 împotriva efectelor de coroziune sau eroziune la temperaturi ridicate.

 Cerințele privind proprietățile materialelor metalice utilizabile pentru astfel de aplicații
29 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 nu
31 pot funcționa cu oțeluri din generația I.

 Procesele de deteriorare care sunt produse în cadrul structurii materialelor de către
33 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
35 micro-structurală față de iradiere.

 Materialele utilizate pentru diferitele componente din interiorul reactoarelor centralelor
37 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
39 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,
41 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
43 circulante ale unei instalații nucleare, trebuie luați în considerare mai mulți factori de
proiectare și proprietăți necesare ale materialelor utilizate pentru fiecare aplicație specifică
45 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
47 deosebite, printre care se includ: plasticitate, prelucrabilitate, ductilitate, rezistență la șoc

RO 133180 B1

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), rezistență la coroziune și eroziune, conductibilitate termică bună pentru a asigura un transfer optim de căldură. 1
3

Succint, aliajele metalice pentru centrale nucleare din generația 4R trebuie să îndeplinească următoarele condiții de bază: 5

- să fie rezistente la oxidare la temperaturi ridicate; 7

- să prezinte rezistență la coroziune și eroziune în mediu de radiații penetrante și în medii metalice lichide; 9

- să aibă capacitatea de a forma continuu, prin autogenerare, un strat protector de oxid cu aderență ridicată. 11

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. 13
15
17

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. 19
21
23
25

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 diverse lucrări. 27
29
31

De exemplu, în documentul **CN 106399846 A/2017**, se prezintă un aliaj FeCrAl pentru reactori nucleari, cu o foarte bună rezistență la oxidare, compus din 5-25% Cr, 3-15% Al, 0,01-3,3% Si, 0,001-1% Y, sub 5% Mo, Nb, sub 1000 ppm C, N și în rest-Fe. 33

Valorile scăzute ale concentrației elementelor de aliere din material sunt necesare pentru a evita o influență negativă asupra tendinței de fisurare și asupra aderenței stratului de alumina formată la suprafața aliajului metalic. 35
37

În alte lucrări 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. 39
41
43

De exemplu, documentul **US 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. 45
47
49

RO 133180 B1

1 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,
3 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
5 de Al prezintă o bună prelucrabilitate la cald și la rece, (document **WO 1999000526 A1**).

În documentul **US 4859649 A** este prezentat un oțel feritic rezistent la temperaturi
7 înalte, a cărui rezistență la oxidare este obținută prin adăugarea unor elemente cu afinitate
mare pentru oxigen (zirconiu, titan și pământuri rare). Prin microaliere, alungirea la fluaj sub
9 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
11 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;
13 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.

15 Un alt oțel inoxidabil feritic de înaltă rezistență pentru table laminate la cald, prezentat
în documentul **US 5411610 A**, conține 10...40% Cr, 1...10% Al și restul Fe și prezintă
17 rezistență de rupere în domeniul 120-200 kgf/mm² și o limită de curgere de 0,2%. Tehnologia
implicată în fabricarea unei table din acest oțel inoxidabil cuprinde tratamente de recoacere
19 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%.

21 În diverse lucrări sunt prezentate performanțele tehnice ale aliajelor pe bază de fier
cu conținut ridicat de aluminiu și care servesc pentru acoperiri metalice rezistente la
23 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 realizat prin diferite metode
25 pentru obținerea și testarea materialelor, într-o gamă de valori pentru compoziția chimică ,
fiind indicate și domeniile de aplicabilitate.

27 Producerea de materiale metalice utilizate la temperaturi ridicate în mediu oxidant se
bazează pe formarea unui strat de oxid protector, format la nivelul interfeței metalice aflate
29 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
31 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
33 fisuri cauzate de solicitările termice în stratul de oxid, sau ca urmare a formării de CrO₃
volatil. Adăugarea unor cantități mici (< 1% greutate) de elemente reactive sau pământuri
35 rare, conduce la creșterea rezistenței la oxidare a oxidului de crom și la creșterea aderenței
față de substratul metalic.

37 În consecință, pentru aplicații exploatabile în medii oxidante, la temperaturi cuprinse
în intervalul 900...1300°C, aliajele Fe-Cr care conțin aluminiu formează un strat exterior de
39 ∞ 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
41 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
43 ridicate. Având în vedere temperaturile de topire ale acestor aliaje (1200...1400°C), se
recomandă utilizarea lor pentru aplicații structurale până la temperaturi de lucru de 1000°C.

45 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
47 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
49 alumină. Proiectarea optimă a conținutului de Al în aliajele FeCrAl trebuie să fie în corelație
cu conținutul de crom, conform relației: % Al = (40 -% Cr), (**US 4414023 A**).

RO 133180 B1

În același timp, creșterea conținutului de Cr peste 23% poate provoca formarea fazei sigma, care poate determina fragilizarea matricei metalice, iar conținuturi sub 12% Cr nu oferă rezistență la oxidare. 1
3

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 curențe 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, depunerea prin metalizare cu plasmă. Prin aceste metode de retopire se încearcă eliminarea porozității din stratul superficial de oxid și obținerea unei rugozități cat mai mici, pentru a nu mări 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 asupra proprietăților lor mecanice. 5
7
9
11
13

De exemplu, documentul **CN 106436112 A** prezintă o structură de ghidare a sârmei, rezistentă la coroziune și la uzură și un procedeu de obținere a acesteia din țagle produse prin topire cu arc în vid la 3050-3100°C, cu turnare în 5 minute după topire, țaglele fiind obținute din aliaj FeCr cu 28÷29% Cr, 2,1÷3,3% Ni, sub 0,05% C, 3,0÷5,0% Mo, 0,52÷0,54% Cu, 5,5÷6,6% lantanide, circa 1% Ti, sub 1% alte elemente și în rest-Fe. 15
17

Prin documentul **FR 2672833 B1** este cunoscută și o metodă de lipire a unei foi ductile, dintr-un aliaj care asigură o suprafață rezistentă la oxidare pentru un aliaj structural de titan, pentru utilizare la temperaturi ridicate, aliajul fiind în particular tip FeCrAl (Y), aliajul de titan fiind prins între două foi protectoare din acest aliaj, care în particular este tip Fe22Cr5Al(Y), ansamblul rezultat fiind supus lipirii prin difuzie în vid la temperaturi ridicate. 19
21
23

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material metalic din aliaj FeCrAl cu foarte bună rezistență la oxidare, coroziune și eroziune la temperaturi ridicate, cu aderență ridicată la substrat și prelucrabil cu laser, pentru elemente de centrale nucleare, cu o fiabilitate cât mai bună. 25
27

Aliajul tip FeCrAl(Y) conform invenției, cu aderență ridicată la substrat și prelucrabil cu laser, pentru elemente de centrale nucleare, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că are 70% Fe, 16%Cr, 8% Al, 1,5% Y și mai conține 1,5% Hf, 1,5% Zr și 1,5% Ti, care reprezintă elemente de creștere a rezistenței la oxidare, coroziune și eroziune la temperaturi ridicate. 29
31

Procedeu de obținere a unui produs din aliaj tip FeCrAl(Y) conform invenției este realizat prin etapele de selectare și pregătire din punct de vedere granulometric și al purității, a materialelor metalice de producere a unui aliaj pe bază de Fe și Cr cu conținut limitat de C și elemente metalice de aliere pentru rezistență la coroziune, oxidare și uzură mecanică, calcularea cantităților necesare de material funcție de caracteristicile lor fizico-chimice și de pierderile masice de elemente chimice din timpul elaborării, dependente de caracteristicile tehnice ale instalației și procedura de lucru, introducerea materialelor metalice selectate și dozate adecvat într-o instalație tip VAR de retopire cu arc în vid și topirea repetată a aliajului rezultat după prima topire și răcire ulterioară, în condiții de vid, de un număr prestabilit de ori, amestecul de materiale de puritate ridicată (peste 99,5 %) de obținere a produsului având conținutul corespunzător obținerii unui aliaj cu 70% Fe, 16%Cr, 8% Al, 1,5% Y, 1,5% Hf, 1,5% Zr și 1,5% Ti, cu utilizarea de fier tip ARMCO cu 0,02% C și a unui vid de minim 10⁻³ mbari, pentru omogenizarea aliajului fiind realizate minim șase topiri. 33
35
37
39
41
43
45

Lingoul din aliaj FeCrAl(Y) obținut prin retopire și răcire finală în formă practică în placă de cupru, având granulație fină și conținut ridicat de oxid metalic complex, aderent și uniform structurat, cu grosimi cuprinse între 2 și 6 μm, este prelucrat cu radiație emisă de un 47

RO 133180 B1

1 generator laser cu funcționare în regim continuu și cu lungimea de undă în domeniul
infraroșu de 975 μm, cu putere maximă de 1000 W, având un modul optic de prelucrare cu
3 laser în domeniul focal cuprins între 150-200 m, cu sistem care permite furnizarea coaxială
a unui gaz de protecție, deplasarea capului de prelucrare fiind realizată cu un sistem de
5 manipulare și poziționare în coordonate carteziane, prelucrarea cu laser fiind efectuată pe
semifabricat de FeCrAl(Y) microaliat, preîncălzit la 320°C timp de 30 de minute, după
7 prelucrare fiind efectuată răcirea controlată cu 150°C oră.

Aliajul și procedeul conform invenției înlătură o parte a dezavantajelor pe care le au
alte materiale similare prezentate anterior, având următoarele avantaje pentru domenii de
solicitare complexe: corozive, erozive, condiții de iradiere, solicitări mecanice etc.:

11 - materialul metalic utilizează în procesul de obținere, patru tipuri de elemente:
zirconiu, ytriu, hafniu și titan, toate cu mare afinitate pentru oxigen;

13 - 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;

17 - materialul metalic rezultat permite obținerea în structura metalică a unor durități de
circa 154-167 HV0,2, care pot asigura o bună prelucrabilitate mecanică;

19 - compoziția chimică poate fi foarte riguros controlată în cadrul procesului tehnologic
de obținere, prin utilizarea unor materiale metalice de puritate avansată, prin tehnologia de
21 obținere-rafinare în instalația RAV;

23 - tehnologia de obținere poate fi extinsă fără probleme pe instalații similare de
capacități mai mari.

Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu fig. 1...7 care
25 reprezintă:

- fig. 1, placa de cupru a instalației RAV-VAR pentru obținerea materialului metalic
27 FeCrAl microaliat cu Zr, Y, Hf și Ti;

- fig. 2, material metalic FeCrAl microaliat cu Zr, Y, Hf și Ti obținut în instalația
29 RAV-VAR;

- fig. 3, microstructură dendritică de turnare a materialului FeCrAl microaliat cu
31 duritate și tenacitate ridicate; dendrite de fază Fe_∞ înalt aliată și precipitări inter-dendritice
bogate în elemente de aliere (Ti, Zr, Hf, Y); a) 500x ; b) 5000x;

33 - fig. 4, schema de prelucrare cu laser și aspectul suprafețelor prelucrate în cazul
aliajului multicomponent FeCrAl microaliat cu Zr, Y, Hf și Ti;

35 - fig. 5, microstructura stratului de oxid complex în secțiune transversală: a) grosime
strat de 2,7 μm, conținând elementele (% greutate): O=28,93%; Al = 8,47%; Cr=7,02%;
37 Fe=45,81%; Y=4,62%; Zr=4,19%; Ti=0,95; b) grosime strat de 6 μm conținând elementele
(% greutate): Al = 8,17%; Cr=13,36%; Fe=64,01%; Y=4,9%; Zr=7,23%; Hf=2,32%;

39 - fig. 6, aspectul stratului prelucrat cu laser în secțiune transversală; dendrite fine
orientate cvasi-perpendicular pe suprafață și strat de oxid format superficial (50x);

41 - fig. 7, microstructura stratului de oxid în secțiune prin zona prelucrată cu laser
(200x).

43 Conform invenției, la alegerea compozițiilor chimice ale aliajului FeCrAl microaliat cu
zirconiu, ytriu, hafniu și titan etc. s-a ținut cont de influențele pe care elementele de aliere le
45 au asupra proprietăților acestor materiale, astfel:

- valoarea conținutului de Al din aliaj a fost proiectată în intervalul 4-10% Al. Motivația
47 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,

RO 133180 B1

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 (zirconi, 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. 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 nitruți 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.

Procedeul 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 (de 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. 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 practicate în placa de cupru, omogenizarea finală fiind asigurată prin minimum 6 topiri.

Prelucrarea superficială cu laser a semifabricatului din aliajul FeCrAl(Y) obținut 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 μm , 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 μm , cu putere maximă de 1000 W, având un modul optic de prelucrare cu laser în domeniul focal cuprins între 150-200 mm, sistem

RO 133180 B1

1 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
3 cu laser se efectuează pe probe de FeCrAl microaliate, preîncălzite la 320°C timp de 30 de
minute, după prelucrare fiind efectuată răcirea controlată cu 150°C oră, parametrii de lucru
5 fiind: putere laser - 180 W; viteza de procesare - 65 cm/min; dimensiune spot - 1 mm;
încalinare modul optic de prelucrare - 2-5° în direcția de deplasare; distanța de lucru între
7 modulul optic de procesare și piesă - 12 mm; gaz de protecție- argon cu debite diferențiate
astfel: jet vertical coaxial prin capul de procesare - 12 l/min și jet suplimentar din lateral
9 (încalinare 45°) - 18 l/min.

Un exemplu de realizare a invenției în cadrul Laboratorului de Elaborarea și
11 Rafinarea Aliajelor Metalice - ERAAET al Facultății de Știința și Ingineria Materialelor a
Universității Politehnica din București este prezentat în cele ce urmează. Materialele metalice
13 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
15 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
17 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
19 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
21 lucru cu nivel de presiuni redus (vid tehnic de minimum 103 mbari), cât și prin utilizarea unei
atmosfera inerte și controlate de argon. Prin treceri succesive ale arcului electric peste
23 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
25 a acestor tipuri de aliaje metalice este prezentată în fig. 3 și constă în dendrite fine cu
precipitări de compuși intermetalici în spațiul interdendritic, fără discontinuități de tip fisuri,
27 incluziuni sau pori.

Prin aplicarea unei proceduri de prelucrare superficială cu laser (fig. 4) s-au obținut
29 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
31 reprezintă bariere împotriva efectelor corozive sau erozive produse de agentul metalic lichid
de răcire. Prelucrarea s-a realizat utilizând un generator laser cu funcționare în regim
33 continuu și cu lungimea de undă în domeniul infraroșu apropiat de 970-1064 μm, cu putere
maximă de 1000 W și lungime de undă de 975 μm, având un modul optic de prelucrare cu
35 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
37 un sistem de manipulare și poziționare în coordonate carteziane.

Procedura de prelucrare superficială cu laser a fost testată pe probe rectangulare,
39 cu lungime de 30 mm, lățime de 10 mm și grosime de minim 5 mm. Aria de prelucrare a fost
cuprinsă între 100-150 mm². Înainte de prelucrarea cu laser, probele au fost prelucrate
41 mecanic prin frezare, apoi au fost degresate și șlefuite cu hârtie abrazivă P600. Prelucrarea
cu laser s-a efectuat pe probele preîncălzite la 320°C timp de 30 de minute, după prelucrare
43 fiind efectuată răcirea controlată cu 150°C/oră. Parametrii de lucru la prelucrarea cu laser
sunt: putere laser - 180 W; viteza de procesare - 65 cm/min; dimensiune spot - 1 mm;
45 încalinare 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 supli-
47 mentar din lateral (încalinare 45°) - 18 l/min; distanța de lucru între modulul optic de procesare
și piesă - 12 mm.

RO 133180 B1

Analizele de micro-compoziție chimică locală realizate cu spectrometrul de raze X dispersiv în energie (EDS) cu rezoluția la MnK α 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 suprafață.

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).

RO 133180 B1

Revendicări

1
3 1. Aliaj tip FeCrAl(Y), cu aderență ridicată la substrat și prelucrabil cu laser, pentru
5 elemente de centrale nucleare, care are 70% Fe, 16% Cr, 8% Al și alte elemente de creștere
a rezistenței la oxidare, coroziune și eroziune la temperaturi ridicate, **caracterizat prin aceea
că**, are conținutul de Y de 1,5% și mai conține 1,5% Hf, 1,5% Zr și 1,5% Ti.

7 2. Procedeu de obținere a unui produs din aliaj tip FeCrAl(Y) conform revendicării 1,
9 realizat prin etapele de selectare și pregătire din punct de vedere granulometric și al purității,
a materialelor metalice de producere a unui aliaj pe bază de Fe și Cr cu conținut limitat de
11 C și elemente metalice de aliere pentru rezistență la coroziune, oxidare și uzură mecanică,
13 calcularea cantităților necesare de material funcție de caracteristicile lor fizico-chimice și de
pierderile masice de elemente chimice din timpul elaborării, dependente de caracteristicile
15 tehnice ale instalației și procedura de lucru, introducerea materialelor metalice selectate și
dozate adecvat într-o instalație tip VAR de retopire cu arc în vid și topirea repetată a aliajului
17 rezultat după prima topire și răcire ulterioară, în condiții de vid , de un număr prestabilit de
ori, **caracterizat prin aceea că**, amestecul de materiale de puritate ridicată (peste 99,5%)
19 de obținere a produsului are conținutul corespunzător obținerii unui alaj cu 70% Fe, 16% Cr,
8% Al, 1,5% Y, 1,5% Hf, 1,5% Zr și 1,5% Ti, cu utilizarea de fier tip ARMCO cu 0,02% C și
a unui vid de minim 10^{-3} mbari, iar pentru omogenizarea aliajului sunt realizate minim șase
topiri.

21 3. Procedeu de obținere a unui produs din aliaj tip FeCrAl(Y) conform revendicării 2,
23 **caracterizat prin aceea că**, lingoul din aliaj FeCrAl(Y) obținut prin retopire și răcire finală în
formă practică în placă de cupru, având granulație fină și conținut ridicat de oxid metalic
25 complex, aderent și uniform structurat, cu grosimi cuprinse între 2 și 6 μm , este prelucrat cu
radiație emisă de un generator laser cu funcționare în regim continuu și cu lungimea de undă
27 în domeniul infraroșu de 975 μm , cu putere maximă de 1000 W, având un modul optic de
prelucrare cu laser în domeniul focal cuprins între 150-200 m, cu sistem care permite
furnizarea coaxială a unui gaz de protecție, deplasarea capului de prelucrare fiind realizată
29 cu un sistem de manipulare și poziționare în coordonate carteziene, prelucrarea cu laser fiind
efectuată pe semifabricat de FeCrAl(Y) microaliat, preîncălzit la 320°C timp de 30 de minute,
31 după prelucrare fiind efectuată răcirea controlată cu 150°C oră.

33 4. Procedeu de obținere a unui produs din aliaj tip FeCrAl(Y) conform revendicării 3,
caracterizat prin aceea că, parametrii de lucru ai prelucrării cu radiație laser sunt: putere
35 laser - 180W; viteza de procesare - 65 cm/min; dimensiune spot - 1 mm; înclinare modul
optic de prelucrare - 2°-5° în direcția de deplasare; distanța de lucru între modulul optic de
37 procesare și piesă - 12 mm; gaz de protecție- argon cu debite diferențiate și anume: jet
vertical coaxial prin capul de procesare - 12 l/min și jet suplimentar din lateral , cu înclinare
45°-18 l/min.

(51) Int.Cl.

C22C 38/18 (2006.01);

C22C 38/06 (2006.01);

B23K 26/00 (2006.01)

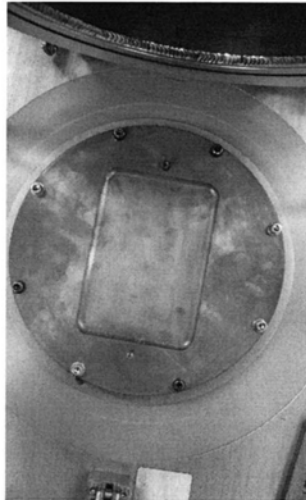


Fig. 1



Fig. 2

(51) Int.Cl.

C22C 38/18 (2006.01)-

C22C 38/06 (2006.01)-

B23K 26/00 (2006.01)

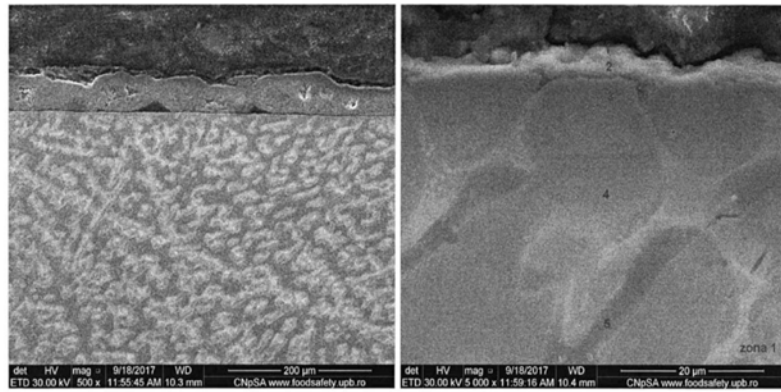


Fig. 3

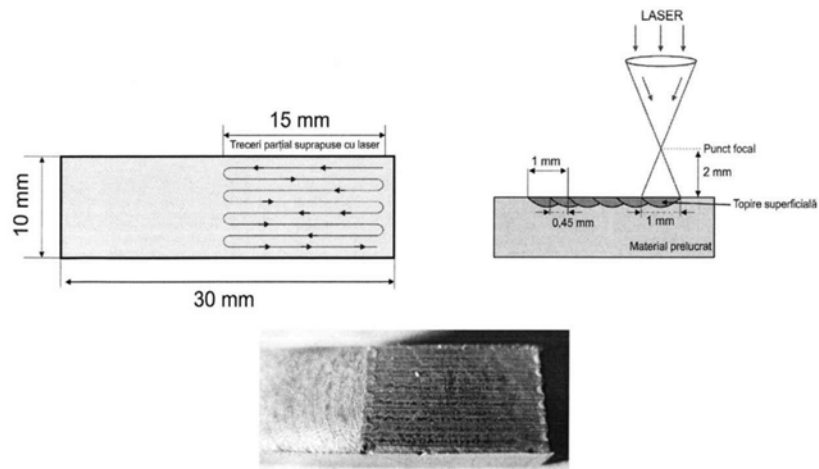


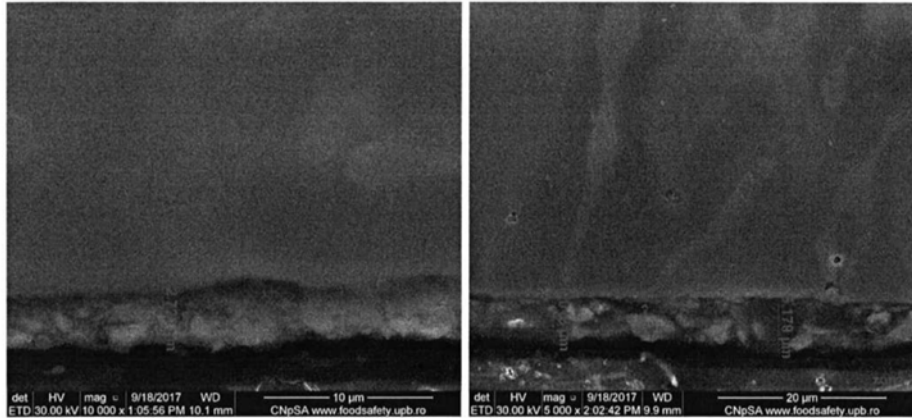
Fig. 4

(51) Int.Cl.

C22C 38/18 (2006.01);

C22C 38/06 (2006.01);

B23K 26/00 (2006.01)



a) (10000x)

b) 5000x

Fig. 5



Fig. 6

(51) Int.Cl.

C22C 38/18 (2006.01);

C22C 38/06 (2006.01);

B23K 26/00 (2006.01)

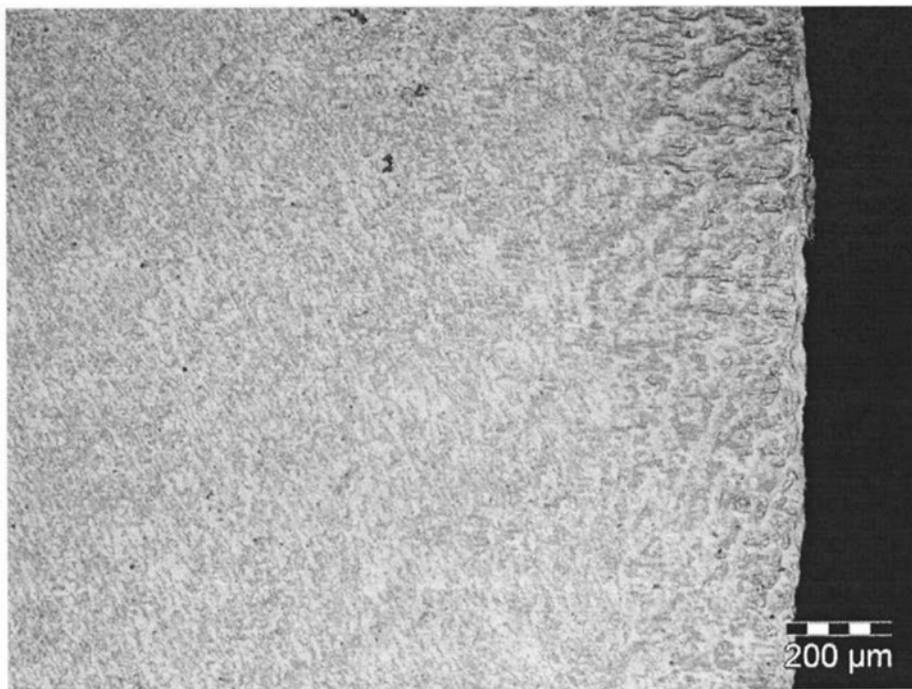


Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 383/2022