



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00590**

(22) Data de depozit: **24/09/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2021 BOPI nr. **3/2021**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
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;**
• **OLARU MIHAI TUDOR, BD.THEODOR
PALLADY, NR.4, BL.M2, SC.F, AP.223,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PITICESCU RADU ROBERT,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,
BL.21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BURADA MARIAN, STR.STRAJA, NR.3,
BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUMITRESCU DANIELA VIOLETA,
STR. ANTON COLORIAN NR. 1, BL. 9A,
SC. 2, ET. 4, AP. 38, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ȘERBAN BEATRICE ADRIANA,
STR.APEDUCTULUI NR.51A, AP.5,
CHIAJNA, IF, RO;**
• **ENACHE GABRIEL, STR.NORILOR
NR.15, POPEȘTI LEORDENI, IF, RO;**
• **CARCEA IOAN, STR.GEORGE COȘBUC
NR.25, IAȘI, IS, RO;**
• **GHERGHE MATEI, ȘOS. NICOLINA
NR.30, BL.961, SC.B, ET. 3, AP.12, IAȘI, IS,
RO;**
• **SĂRGHI MIHAI, BD. CHIMIEI NR.13,
BL.D3, SC.A, ET.2, AP.3, IAȘI, IS, RO**

(54) **ALIAJ CU ENTROPIE ÎNALTĂ PENTRU APLICAȚII
LA TEMPERATURI ÎNALTE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aliaj cu entropie înaltă, rezistent la temperaturi ridicate, cu aplicabilitate în industria aerospațială respectiv la construcția motoarelor cu reacție, și la un procedeu de obținere a acestuia. Aliajul conform invenției are în compoziție 28...31% Cr, 29...32% Fe, 32...34% Ni, 0,6...0,9% Al, 2,5...2,8% Nb și 2,6...2,8% Zr, cu duritatea de până la 400 HV la 1000°C, rezistență mare la oxidare, densitate redusă și rezistență mărită la oboseală. Procedeu conform

invenției constă în elaborarea aliajului din sistemul CrFeNiAlNbZr în cuptorul cu inducție cu atmosferă controlată de vid, retopit de două ori în aceleași condiții, prelucrat sub formă de paletă de motor cu reacție și tratat termic pentru omogenizare la 1000°C timp de 100 ore.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea 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).



ALIAJ CU ENTROPIE ÎNALTĂ PENTRU APLICATII LA TEMPERATURI ÎNALTE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE.

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

Prezenta invenție se referă la un aliaj cu entropie înaltă, rezistent la temperaturi ridicate și un procedeu de obținere al acestuia. Aliajul obținut este destinat fabricării pieselor care lucrează în regimuri extreme la temperaturi înalte.

Motorul cu reacție este unul dintre componentele esențiale ale unei aeronave, afectând în mod semnificativ performanțele acesteia. Un exemplu relevant îl constituie obținerea unei economii de combustibil de 50% în cazul unei aeronave Boeing 787, comparativ cu aparatele similare de zbor din generațiile anterioare. Aproximativ jumătate din aceasta economie se datorează îmbunătățirilor realizate în cazul materialelor metalice utilizate în construcția motorului [1,2].

În prezent se lucrează intensiv la dezvoltarea de noi motoare cu putere mai ridicată pentru aeronave, în scopul creșterii randamentului acestora. Turbinele utilizează o parte mare din energia gazelor aflate la temperatura înaltă și presiune ridicată, care părăsesc camera de combustie, pentru angrenarea axului compresorului și pentru generarea de energie electrică pentru alte componente ale aeronavei. Date fiind condițiile de funcționare a turbinei, care supun paletelor la temperaturi foarte ridicate, au fost adoptate o serie de măsuri pentru prelungirea duratei de utilizare a acestora, cum ar fi utilizarea unor materiale cu rezistența mecanică ridicată la temperaturi înalte, proiectarea unor lame prevăzute cu canale de răcire cu aer sau protejarea acestora cu acoperiri funcționale cu rol de barieră termică. Cu toate acestea, unul dintre factorii care limitează în mod semnificativ durata de viață a paletelor de turbina este ruperea la oboseală, rezultată în urma tensiunilor dinamice ridicate cauzate de vibrații și rezonanța apărute în timpul ciclurilor de funcționare a motoarelor, care dezvoltă turații ce depășesc 10.000 de rotații pe minut [3].

Aliajele cu entropie ridicată (HEA) au compoziții formate din 5 sau mai multe elemente în proporții egale sau apropiate și au capacitatea de a dezvolta proprietăți deosebite, cum ar fi: rezistența mecanică, duritate, rigiditate și rezistența la coroziune. Aliajele cu entropie înaltă prezintă mecanisme de durificare cu soluții solide mult diferite față de aliajele convenționale. De obicei aliajele HEA au puncte de topire

ridicate, iar rezistența ridicată la curgere poate fi menținută până la temperaturi foarte ridicate[4].

Elementele de aliere au o influență deosebită asupra proprietăților aliajului. 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. Si îmbunătățește proprietățile de turnare și rezistența la oxidare. Co îmbunătățește stabilitatea structurilor bazate pe soluții solide complexe. Al și Ti au un rol durificator dar și de reglare fină a proprietăților mecanice ale aliajelor HEA. Cercetări anterioare au evidențiat potențialul aliajelor HEA de a dezvolta proprietăți mecanice la temperaturi înalte superioare oțelurilor înalt aliate și superaliajelor [5]. Determinarea capacității acestor sisteme de a forma structuri fazice stabile cu proprietăți ridicate de rezistență mecanică și oxidare la temperaturi înalte a fost realizată prin studiul unor criterii termodinamice și cinetice specifice aliajelor cu entropie înaltă. Dintre acestea amintim entropia de amestec, entalpia de amestec, diferența de rază atomică, diferența de electronegativitate, concentrația electronilor de valență, factorul PSFE (conținutul de elemente care formează faze intermetalice sigma), factorul de determinare a raportului soluții solide și faze intermetalice. Date termodinamice și cinetice au fost obținute cu ajutorul programului de modelare MatCalc pe baza cărora a fost selectată compoziția din prezenta invenție.

În cererea de brevet **US 0159914 /2002 A1**[6], 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. În brevet nu sunt specificate aliaje cu compoziții ne-echimolare și aplicații relevante pentru aceste tipuri de aliaje.

Cererea de brevet **US 2013/ 0108502 A1**[7] 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. Totuși aceste aliaje sunt foarte scumpe datorită elementelor componente și a proceselor de obținere. Nu au fost prezentate metode de procesare sau aplicații urmărite.

Cererea de brevet European **WO 2016/112210 A1**[8], 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.

Cererea de brevet OSIM, nr. **A/00942/2016** [9], se referă la obținerea unui aliaj cu entropie înaltă, pe bază de AlCrFeMnNi, care după tratament termic dezvoltă o duritate ridicată de până la 1000HV. Aplicația imediată este în fabricarea de role de laminor. Aliajul din invenție are o duritate mult mai mică înainte de aplicarea tratamentului termic, ceea ce oferă posibilitatea unei prelucrări mecanice facile, în stare turnată. Cererea de brevet se referă la un domeniu de aplicații bine stabilit pentru un aliaj cu o compoziții predefinită.

Problema tehnică propusă spre rezolvare.

Eficiența în funcționare a motoarelor cu reacție depinde în mare măsură de temperatura de lucru și densitatea materialelor de fabricație. Aceste temperaturi depășesc cu mult temperaturile maxime de serviciu ale aliajelor de titan (600°C) și ale oțelurilor înalt aliate (450°C). Cerințele tehnice de material pentru construcția turbinelor de avion sunt: stabilitate la temperatură ridicată de operare (700-1100°C), rezistență ridicată la curgere (300-400MPa la temperatura de operare), rezistența la fluaj (peste 1200 ore la 200MPa, la temperatura de operare), rezistență ridicată la oboseală (peste 10 mil cicluri la temperatura de operare), densitate scăzută (mai mică de 8g/cm³), rezistență la oxidare (30 mg/cm² după 50 ore în atmosferă oxidantă la temperatura de operare) și la acțiunea gazelor de combustie. Aliajul cel mai des folosit este Inconel 718, un aliaj durificat prin precipitare, utilizat pentru aplicații la temperaturi ridicate. Totuși aplicarea industrială a aliajului a fost limitată la o temperatură de

650°C, din cauza deteriorării structurale provocate de transformarea γ în faza de echilibru σ , cu o scădere majoră a proprietăților mecanice, în special a rezistenței la fluaj.

Soluția propusă

Cererea de brevet propune o soluție la aceste probleme și anume utilizarea aliajelor cu entropie înaltă pe bază de CrFeNiAlNbZr, ca material de construcție a paletelor din zona de temperatură înaltă a motorului. Aceste aliaje au o capacitatea ridicată de a dezvolta proprietăți mecanice ridicate la temperaturi înalte, care depășesc materialele clasice.

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. Al are un rol durificator dar și de reglare fină a proprietăților mecanice ale aliajelor HEA. Niobiul ridică temperatura de topire a aliajului este rezistent la coroziune și stabilizează faza durificatoare γ .

Aliajul cu entropie înaltă propus are compoziția în procente de greutate de 28-31%Cr, 29-32%Fe, 32-34%Ni, 0,6-0,9%Al, 2,5-2,8%Nb, 2,6-2,8%Zr. 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 600HV. Piesa obținută se introduce într-un cuptor cu atmosferă controlată (argon) pentru a aplica un tratament termic de recoacere la 1000°C timp de 100 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 și 0,01%S). Piesa obținută va avea o duritate ridicată la temperatura camerei (peste 800HV) și de până la 400HV la 1000°C. Datorită stabilității structurale ridicate la temperaturi înalte, aliajele cu entropie înaltă au o rezistență înaltă la fluaj și la oboseală.

Aliajul, conform invenției, înlătură unele din dezavantajele materialelor existente prin aceea că: ■ stabilitatea structurală mare a aliajului cu entropie înaltă studiat conferă proprietăți mecanice superioare la temperaturi ridicate și rezistența

mare la oxidare; ■ faza γ ” este mai ușor stabilizată decât în cazul aliajelor convenționale; ■ procesarea acestui aliaj nu necesită tratamente termo-mecanice complexe pentru a obține structuri cu rezistență maximă la temperaturi înalte ; ■se pot atinge regimuri de funcționare la temperaturi înalte cu randamente de ardere superioare; ■ paletele de motor fabricate din acest aliaj vor avea o durată de funcționare superioară aliajelor convenționale, ceea ce reduce cheltuielile de întreținere și înlocuire; ■ aliajele cu entropie înaltă reduc utilizarea elementelor refractare cu densitate mare prin introducerea de ex a aluminiului și zirconului;

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

Pentru obținerea unei șarje de 350g aliaj cu entropie înaltă de tipul $Cr_{10}Fe_{10}Ni_{10}Al_{0,5}Nb_{0,5}Zr_{0,5}$, unde coeficienții sunt fracții molare echivalente, cu compoziția în greutate de 29,36%Cr31,53%Fe33,15%Ni0,76%Al2,62%Nb2,58%Zr, se cântărește și se amestecă: 115g Fe, 120 g Ni, 108g Cr, 3g Al, 10g Nb și 10g Zr. 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 vedează incinta cuptorului până la 0,002 mbari. Se introduce argon până la 2 mbari și se pornește procesul de topire gradual până se ajunge la temperatura de 1900°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 400- 500°C. Lingoul de aliaj este apoi prelucrat grosier pentru a obține forma paletii de avion, care va urma un proces de tratament termic, în atmosferă controlată (Argon), la o temperatură de 1000°C, timp de 100 ore. După tratament paleta va urma prelucrarea finală și procesul de asamblare prin sudură.

BIBLIOGRAFIE

- [1] A. Essienubong, O. Ikechukwu, P. O. Ebunilo, E. Ikpe, „*Material Selection for High Pressure (HP) Turbine Blade of Conventional Turbojet Engines*”, American Journal of Mechanical and Industrial Engineering, vol. 1, no. 1 (2016), 1-9.
- [2] F. Campbell, „*Manufacturing Technology for Aerospace Structural Material*”, Elsevier London, 2006.
- [3] J. C. Zhao, J. H. Westbrook, „*Ultra-high-Temperature Materials for Jet Engines*”, MRS BULLETIN, 2003, 622-626.
- [4] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan and T.S. Chin, *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*, Advanced Engineering Materials, vol. 6, issue 5, 2004, pp. 299-303.
- [5] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw and Z. P. Lu, *Microstructures and properties of high-entropy alloys*, Progress in Materials Science, vol. 61, 2014, pp. 1-93
- [6] J.-W. Yeh, *High entropy multielement alloys*, Cerere brevet SUA , nr. US 2002/0159914 A1
- [7] Hongbin Bei, *Multi-component solid solution alloys having high mixing entropy*, cerere brevet SUA, nr. US 2013/ 0108502 A1
- [8] K. Vecchio, J. L. Cheney, *High entropy alloys with non-high entropy second phases*, Cerere brevet European, nr. WO 2016/112210 A1.
- [9] D. Mitrica, V. Soare, A. Caragea, M. Olaru, I. Carcea, R. Chelariu, M. Gheorghe, M. Sarghi, G. Popescu, I. Czaki, „*Procedeu de obținere aliaj cu entropie înaltă prelucrabil și cu duritate ridicată, pentru fabricarea de role de laminor*”, Cerere brevet OSIM, nr.A201600942.

REVEDICĂRI

1. **Aliaj** cu entropie înaltă, cu duritate ridicată, pentru motoare cu reacție **caracterizat prin aceea că**, are o compoziție în procente greutate de 28-31%Cr, 29-32%Fe, 32-34%Ni, 0,6-0,9%Al, 2,5-2,8%Nb, 2,6-2,8%Zr, cu duritatea de până la 400 HV la 1000°C, rezistență mare la oxidare, densitate redusă și rezistență mare la oboseala.
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 CrFeNiAlNbZr a fost topit într-un cuptor cu inducție, în atmosfera controlată –vid, retopit de două ori în aceleași condiții, prelucrat sub forma de paletă de motor cu reacție și tratat termic pentru omogenizare la 1000°C, timp de 100 ore, cu obținerea unei stabilități ridicate la temperaturi înalte.