



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00728

(22) Data de depozit: 03/12/2021

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPi nr. 5/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• ZOITA NICOLAE CĂTĂLIN,
STR.FIZICIENILOR NR.22, BL.02, AP.13,
MĂGURELE, IF, RO;
• GRIGORESCU CRISTINA EUGENIA ANA,
STR.BRÂNDUȘELOR NR.6, BL.V70, SC
4, AP.60, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• DINU MIHAELA, STR.MĂRĂȘEȘTI,
NR.19-21, ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;

• IORDACHE ANA MARIA, SAT COȘANI,
COMUNA FRÂNCESȚI, VL, RO;
• PĂRAU ANCA CONSTANȚINA,
STR.ISACCIEI NR.15A, BL.15A-15B, SC. A,
AP.9, TULCEA, TL, RO;
• KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR
NR.20, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO;
• PANĂ IULIAN, STR.MĂCEȘULUI, NR.18A,
AP.6, ET.2, MĂGURELE, IF, RO;
• CONSTANTIN LIDIA RUXANDRA,
STR.ÎNVINGĂTORILOR NR.3, AP.7, ET.2,
BRAGADIRU, IF, RO;
• RUSU MĂDĂLIN ION,
STR.PRELUNGIREA GHENCEA NR.53,
BL.F2, SC.C, ET.3, AP.126, BRAGADIRU,
IF, RO

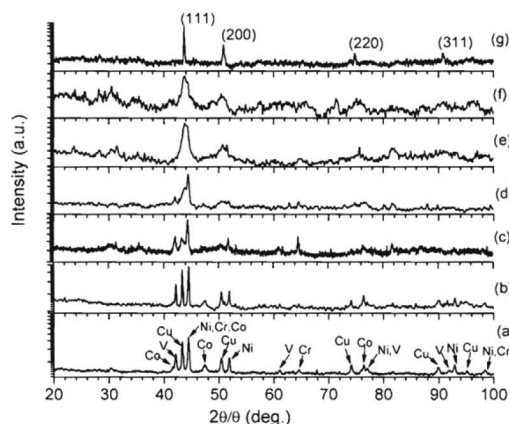
(54) METODĂ DE PREPARARE A ALIAJELOR DE ENTROPIE
ÎNALTĂ-HEA-SUB FORMĂ DE PULBERE PENTRU
ACOPERIRI PRIN DEPUNERE ÎN JET DE PLASMĂ
ȘI ALIAJELE ASTFEL OBTINUTE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de preparare a aliajelor cu entropie înaltă HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă și la aliaje astfel obținute. Metoda conform invenției constă în cântărirea pulberilor de minim 5 elemente principale cu granulația cuprinsă între 200...325 mesh și puritate de 99,0...99,95%, cu raportul concentrațiilor atomice cuprinse între 1,00/1,00/0,5/1,00/1,00...1,00/1,00/1,00/1,00/1,00, pulberile sunt amestecate cu un agent de control al procesului APC în procent de 0,5...3% din masa amestecului de pulberi și introduse într-un vas de 250 ml al unei mori planetare cu bile, vasul și bilele fiind confecționate din ZrO₂, WC sau oțel durificat, bilele în număr de 6...50 având diametrul cuprins între 10...30 mm, urmată de purjarea vasului timp de 5...10 min. cu flux de Ar la presiune cuprinsă între 1,05...1,3 bar, omogenizarea amestecului de pulbere cu ACP cu ajutorul morii planetare cu o turație de 100...150 rot/min. timp de 30...60 min., alierea mecanică a amestecului de pulbere prin mojarare în moara cu bile la o turație de 300...350 rot/min timp de 20...35 ore efectiv, în cicluri de 5...7 min. de procesare și 2...4 minute pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent, eliminarea ACP din pulberea aliată prin evaporare în etuva încălzită la 150...300°C, compactarea pulberii sub formă de pastile în matrită cu presiunea de 200...350 Mpa, sinterizarea pastilelor în vid ultra înalt timp de 60...120 min. la temperatura de 1000...1150°C și obținerea pulberii de material multi-component prin mojararea pastilelor sinterizate în moară planetară protejată cu Ar, la turația de 200...300 rot/min timp de 30...180 min. Aliajele conform invenției

sunt de tip CrCoNiV/Cu respectiv TiCrAl_{0,5}NbY sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă în aplicații care necesită materiale cu proprietăți ajustabile: duritate, rezistență la uzură și coroziune, etc.

Revendicări: 2
Figuri: 1



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).



**METODĂ DE PREPARARE A ALIAJELOR DE ENTROPIE ÎNALTĂ – HEA- SUB
FORMĂ DE PULBERE PENTRU ACOPERIRI PRIN DEPUNERE ÎN JET DE
PLASMĂ ȘI ALIAJELE ASTFEL OBTINUTE**

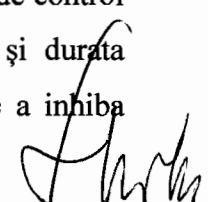
DESCRIERE

Invenția se referă la o metodă de preparare a aliajelor de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă și aliajele astfel obținute pentru aplicații care necesită materiale cu proprietăți ajustabile (duritate, rezistență la uzură, rezistență la coroziune, coeficient de frecare, etc.) în funcție de necesități, în domenii ca: industria de automobile, industria aerospațială, unelte de așchiere, instrumente medicale (ex.RMN), etc.

Aliajele de entropie înaltă reprezintă o clasă de aliaje în fază cristalografică simplă (FCC, BSS sau HCP) și singulară, constituite din 5 sau mai multe elemente în proporții relativ similare [EP 3 808 475 A1].

Metodele de obținere a aliajelor de înaltă entropie includ topirea, turnarea, procesele termomecanice [US 2019/0352743 A1; José M. Torralba, and Mónica Campos, Metals 2020, 10, 639, doi:10.3390/met10050639].

Se cunoaște faptul că nu toate produsele finale din HEA pot fi obținute prin topire și turnare. Alte metode, precum sinterizarea, acoperirea în jet de plasmă sau cu laser, depunerile cu RF sputtering, etc., pot duce la realizarea de produse care, altfel, ar fi imposibil de obținut. Aceste procese se bazează în principal pe surse din pulberi elementale sau de aliaje HEA. Cea mai utilizată tehnică de obținere a pulberilor de tip multicomponent (pulberi complet pre-aliate) este alierea mecanică (AM). Această implică măcinarea energetică în mori cu bile a pulberilor elementale pentru a realiza alierea la scară atomică, prin sudarea și fracturarea repetată a particulelor de pulbere strivite între elementele de măcinare. Alierea mecanică este un proces de neechilibru termodinamic, conducând la obținerea soluțiilor solide nano-structurate cu aproximativ orice compoziție elementală, inclusiv a sistemelor imiscibile. Fenomenul poate fi atribuit ratelor de difuzie mari datorate nano-dimensiunii componentelor pulberii procesate. Ca orice sistem micro- sau nano-structurat, proprietățile pulberii multicomponent obținută prin aliere mecanică, sunt puternic dependente de micro- sau nano-structura acestora, ceea ce poate fi ajustată prin adaptarea corespunzătoare a parametrilor de proces, precum tipul de proces (uscat sau umed), natura mediului de procesare (vid, gaz inert, gaz reactiv), agentul de control al procesului (APC), raportul masei bilelor/masă pulbere, viteza de procesare și durata procesării, etc. Agentul de control al procesului are efect surfactant, cu rolul de a inhiba



formarea aglomerărilor de pulbere, depunerea pe pereții morii și oxidarea. Cei mai frecvent utilizați APC sunt n-toluenul, n-heptan, acidul stearic, dodecan, etanol, metanol, ciclohexan, ethylene glycol

Se cunoaște faptul că nu toate produsele finale din HEA pot fi obținute prin topire și turnare. Alte metode, precum sinterizarea, acoperirea în jet de plasmă sau cu laser, depunerile cu RF sputtering, etc., pot duce la realizarea de produse care, altfel, ar fi imposibil de obținut.

O problemă importantă în realizarea unei metode de preparare a aliajelor de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă este obținerea compozițiilor optime și asigurarea uniformității și reproductibilității acestora prin tehnici puțin sau de loc poluante și cu costuri scăzute.

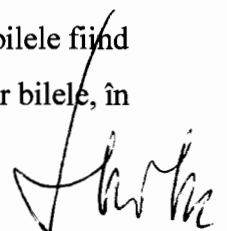
Dezavantajele metodelor menționate mai sus includ costurile ridicate, dificultatea controlului reproductibilității structurilor cristaline, distribuției de dimensiuni, purității și uniformității compoziției, imposibilitatea de a asigura totdeauna agenți de control al procesului (APC) cu toxicitatea și/sau inflamabilitatea sub praguri de siguranță, extinderea metodei la scară industrială cu păstrarea calității aliajelor.

Un obiectiv al invenției este de a dezvolta o metodă simplă, eficientă, puțin costisitoare, puțin sau de loc poluantă, cu posibilitate de extindere la scară industrială, pentru prepararea aliajelor de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă.

Un al doilea obiectiv al invenției este de a obține prin această metodă pulberi de aliaje HEA cu minim 5 componente, cu fază unică, cu proprietăți fizice, chimice, și distribuție de dimensiuni reproductibile.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a realiza, printr-o metodă simplă, rapidă, nepoluantă, puțin costisitoare, disponibilă și reproductibilă la scară industrială, aliaje de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă.

Metoda de preparare a aliajelor de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă și aliajele astfel obținute pentru aplicații care necesită materiale cu proprietăți ajustabile (duritate, rezistență la uzură, rezistență la coroziune, coeficient de frecare, etc.) conform invenției este caracterizată prin aceea că pulberi de minim 5 elemente principale cu granulație 200...325 mesh și puritate 99.0 % ... 99.95% sunt cântărite în raportul concentrațiilor atomice de 1.00/1.00/0.5/1.00/1.00... 1.00/1.00/1.00/1.00/1.00, amestecate cu un agent de control al procesului (APC) în procent de 0.5...3% din masa amestecului de pulberi, introduse într-un vas al unei mori planetare cu bile, vasul și bilele fiind confecționate din ZrO₂, WC sau oțel durificat, vasul având capacitatea de 250 ml, iar bilele, în



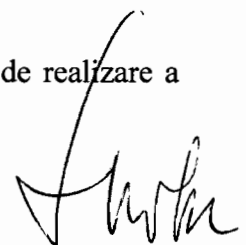
număr de 6...50 având diametrul de 10...30 mm, purjarea vasului timp de 5...10 min cu flux de Ar la presiune 1.05...1.3 bar, omogenizarea amestecului de pulbere cu ACP cu ajutorul morii planetare operată la turația de 100...150 rot/min timp de 30...60 min, alierea mecanică a amestecului de pulbere prin mojarare în moară cu bile operată la turația de 300...350 rot./min timp de 20...35 ore efectiv, în cicluri de 5...7 min de procesare și 2...4 min. pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent, eliminarea ACP din pulberea aliată prin evaporare în etuvă încălzită la 150 °C...300 °C, compactarea pulberii procesată sub formă de pastile prin presare în matriță cu presiunea de 200 -350 MPa, sinterizarea pastilelor în vid ultra înalt timp de 60...120 min la temperatura de 1000...1150 °C, obținerea pulberii de material multicomponent sintetizat prin mojararea pastilelor sinterizate în moară planetară operată în atmosferă de Ar la turația de 200 -350 rot/min timp de 30...180 min.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- metoda de obținere este simplă și oferă avantajul că produce aliaje de entropie înaltă - HEA sub formă de pulbere cu structurile cristaline, distribuția de dimensiuni, puritatea și uniformitatea compoziției perfect reproductibile pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă în aplicații care necesită materiale cu proprietăți ajustabile (duritate, rezistență la uzură, rezistență la coroziune, coeficient de frecare, etc.);
- permite obținerea eficientă a aliajelor de entropie înaltă -HEA cu minim 5 componente, cu faza unică, cu proprietăți fizice, chimice și distribuție de dimensiuni reproductibile, sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă;
- este puțin sau de loc poluantă;
- oferă posibilitate de extindere la scară industrială;
- necesită costuri reduse;
- are randament ridicat;
- conduce la aplicații de mare interes care pot contribui în mod semnificativ la depășirea stadiului actual de dezvoltare în industria de automobile, industria aerospațială, unelte de așchiere, instrumente medicale (ex.RMN), etc.

Se dau în continuare mai multe exemple de aplicare a invenției în legătură și cu Fig. 1, care prezintă evoluția compoziției fazice a pulberii HEA de tipul CrCoNiVCu a) amestec pulberi elementale, inițial; după procesare mecanică timp de b) 5 ore; c) 10 ore; d) 15 ore; e) 25 ore; f) 35 ore; g) la finalul sinterizării - fază unică FCC.

Invenția este prezentată pe larg în continuare prin mai multe exemple de realizare a invenției.



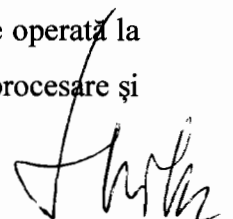
Exemplul 1.

Pentru aplicarea metodei conform invenției, pulberi de **Cr, Co, Ni, V, Cu** cu granulație 200...325 mesh și puritate 99.0 % ... 99.95% sunt cântărite în raportul concentrațiilor atomice de 1.00/1.00/1.00/1.00/1.00, se adaugă 2 wt% de acid stearic în amestecul de pulbere, cu funcție de ACP și se introduc în vasul unei mori planetare cu bile confecționate din ZrO_2 , vasul având capacitatea de 250 ml, iar raportul între masa bilelor și masa pulberii de procesat fiind de 10:1. Vasul este purjat timp de 10...15 min cu flux de Ar la presiunea de 1.08... 1.1 bar, urmând omogenizarea amestecului de pulbere metalică + ACP cu ajutorul morii planetare cu bile operată la energii mici, 100...150 rot/min, timp de 55...60 min., alierea mecanică a amestecului de pulbere prin procesare energetică, 300...350 rot./min timp de 25...35 ore efectiv, în cicluri de 5...7 min. de procesare urmate de 2...4 min. pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent. PCA este eliminat din pulberea aliată prin dizolvarea acestuia în etanol. În acest scop, pulberea procesată se amestecă cu etanol absolut (puritate > 99.3 %) în raportul masic 3g etanol / 1g pulbere și se ultrasonează (45 kHz, 100 W) timp de 30 min, urmată de decantarea pulberii timp de minim 24 ore și evaporarea soluției etanol+ACP în etuvă încălzită la 200 °C...300 °C. Aliajul sub formă de pulbere astfel obținut se compactează prin presare în matriță la presiunea de 200...350 MPa, pastilele rezultate sunt tratate termic în vid ultraînalt timp de 60...120 min la temperatura de 1000...1150 °C, urmând măcinarea pastilelor în moară planetară în atmosferă de Ar timp de 90...120 min la turația de 250 rot/min.

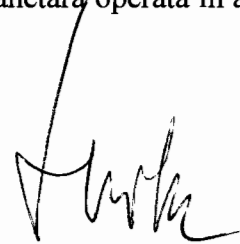
Se obțin pulberi HEA de tipul CrCoNiVCu cu structura FCC, așa cum este prezentat în figura 1.

Exemplul 2.

Pentru aplicarea metodei conform invenției, pulberi de Ti, Cr, Al, Nb, Y, cu granulație 200...325 mesh și puritate 99.0 %...99.95% sunt cântărite în raportul concentrațiilor atomice de 1.00/1.00/0.5/1.00/1.00 având masa totală egală cu 5%...10% din masa bilelor morii planetare în al cărei vas din ZrO_2 , WC sau oțel durificat se introduc, vasul având capacitatea de 250 ml, iar bilele, în număr de 6... 50 având diametrul de 10 ... 30 mm și fiind confecționate din același material cu vasul. Se adaugă o cantitate de toluen egală cu 0.5%...3% din masa amestecului de pulbere, cu funcție de ACP, se purjază vasul timp de 5...10 min. cu flux de Ar la presiunea 1.05... 1.3 bar, se omogenizează amestecul de pulbere +ACP prin mojarare la energie mică cu ajutorul morii planetare operată la turația de 100...150 rot/min timp de 30...60 min, urmând alierea mecanică a amestecului de pulbere prin mojarare energetică în moară cu bile operată la turația de 300...350 rot./min timp de 30...40 ore efectiv, în cicluri de 5...7 min de procesare și



2...4 min. pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent, procedând apoi la eliminarea toluenului din pulberea aliată prin evaporare în etuvă încălzită la 150 °C ...200 °C, compactarea pulberii procesată sub formă de pastile prin presare în matriță cu presiunea de 250...350 MPa, sinterizarea pastilelor în vid ultra înalt timp de 60...120 min la temperatura de 1000...1100 °C, obținerea pulberii de material multicomponent sintetizat sub forma de pulbere prin mojararea pastilelor sinterizate în moară planetară operată în atmosferă de Ar la turația de 200...300 rot/min timp de 30...120 min.



**METODĂ DE PREPARARE A ALIAJELOR DE ENTROPIE ÎNALTĂ – HEA- SUB
FORMĂ DE PULBERE PENTRU ACOPERIRI PRIN DEPUNERE ÎN JET DE
PLASMĂ ȘI ALIAJELE ASTFEL OBTINUTE**

REVENDICĂRI

1. Metodă de preparare a aliajelor de entropie înaltă -HEA sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă **caracterizată prin aceea că** pulberi de minim 5 elemente principale cu granulație 200...325 mesh și puritate 99.0 % ... 99.95% sunt cântărite în raportul concentrațiilor atomice de 1.00/1.00/0.5/1.00/1.00... 1.00/1.00/1.00/1.00/1.00, amestecate cu un agent de control al procesului (APC) în procent de 0.5...3% din masa amestecului de pulberi, introduse într-un vas al unei mori planetare cu bile, vasul și bilele fiind confecționate din ZrO₂, WC sau oțel durificat, vasul având capacitatea de 250 ml, iar bilele, în număr de 6...50 având diametrul de 10...30 mm, purjarea vasului timp de 5...10 min cu flux de Ar la presiune 1.05...1.3 bar, omogenizarea amestecului de pulbere cu ACP cu ajutorul morii planetare operată la turația de 100...150 rot/min timp de 30...60 min, alierea mecanică a amestecului de pulbere prin mojarare în moară cu bile operată la turația de 300...350 rot./min timp de 20...35 ore efectiv, în cicluri de 5...7 min de procesare și 2...4 min. pauză, fiecare ciclu fiind efectuat cu sensul de rotație inversat față de ciclul precedent, eliminarea ACP din pulberea aliată prin evaporare în etuvă încălzită la 150 °C...300 °C, compactarea pulberii procesată sub formă de pastile prin presare în matriță cu presiunea de 200 -350 Mpa, sinterizarea pastilelor în vid ultra înalt timp de 60...120 min la temperatura de 1000...1150 °C, obținerea pulberii de material multicomponent sintetizat prin mojararea pastilelor sinterizate în moară planetară operată în atmosferă de Ar la turația de 200 -300 rot/min timp de 30...180 min.
2. Aliaje de entropie înaltă –HEA de tip CrCoNiVCu, respectiv TiCrAl_{0.5}NbY obținute prin metoda de la Revendicarea 1 sub formă de pulbere pentru acoperiri prin depunere în jet de plasmă în aplicații care necesită materiale cu proprietăți ajustabile (duritate, rezistență la uzură, rezistență la coroziune, coeficient de frecare, etc.), caracterizate prin aceea că au minim 5 componente, au faza unică, structuri cristaline, distribuția de dimensiuni, puritatea și uniformitatea compoziției perfect reproductibile.



METODĂ DE PREPARARE A ALIAJELOR DE ENTROPIE ÎNALTĂ – HEA- SUB
FORMĂ DE PULBERE PENTRU ACOPERIRI PRIN DEPUNERE ÎN JET DE
PLASMĂ ȘI ALIAJELE ASTFEL OBTINUTE

DESENE

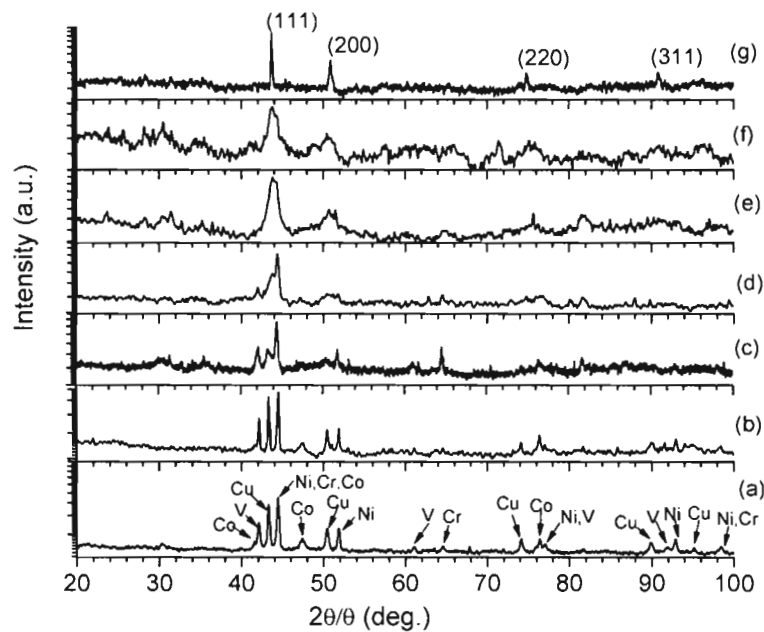


Fig. 1. Evoluția compoziției fazice a pulberii HEA de tipul CrCoNiVCu. a) amestec pulberi elementale, inițial; după procesare timp de b) 5 ore; c) 10 ore; d) 15 ore; e) 25 ore; f) 35 ore; g) după sinterizare - faza unică FCC.