



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00778

(22) Data de depozit: 10/12/2021

(41) Data publicării cererii:
30/06/2023 BOPI nr. 6/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• LUCACI MARIANA, BD.DINICU GOLESCU
NR.39, BL.5, SC.2, ET.5, AP.54, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• LUNGU MAGDALENA VALENTINA,
BD. IULIU MANIU NR. 65, BL. 7P, SC. 7,
ET. 2, AP. 211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;

• TĂLPEANU DORINEL,
ALEEA BĂRBĂTEȘTI NR. 1, BL. 58, SC. 2,
ET. 1, AP. 26, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• TSAKIRIS VIOLETA, ȘOS. NICOLAE
TITULESCU NR. 18, BL. 23, SC. B, ET. 4,
AP. 66, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• CIRSTEA CRISTIANA DIANA,
STR. PORUMBACU NR. 1, BL. 24, SC. C,
ET. 7, AP. 151, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• MARINESCU VIRGIL EMANUEL,
CALEA CĂLĂRAȘI, NR.94, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI PULBERI
MECANOCOMPOZITE DE ALIAJ CU ENTROPIE RIDICATĂ
DIN SISTEMUL Al-Co-Cr-Fe-Ni**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o pulbere mecanocompozită de aliaj cu entropie ridicată din sistemul Al - Co - Cr - Fe - Ni și la un procedeu de obținere a acesteia. Pulberea mecanocompozită conform invenției are următoarea compoziție chimică exprimată în procente atomice: 16,39% atomice pentru fiecare din elementele Al, Co, Cr, și Fe și respectiv 34,43% atomice pentru Ni. Procedeu de obținere conform invenției constă în alierea mecanică a pulberilor elementare într-o moară planetară cu bile, în eter de petrol, urmată de un tratament

termic de detensionare și recristalizare efectuat în atmosferă de Ar de înaltă puritate la o temperatură cuprinsă între 500...1000°C, cu menținere timp de 30 minute la temperatura de 100°C și o durată de menținere la temperatura maximă de tratament de 1 oră.

Revendicări: 4
Figuri: 4



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. 778
Data depozit	10 -12- 2021

10

PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI PULBERI MECANOCOMPOZITE DE ALIAJ CU ENTROPIE RIDICATA DIN SISTEMUL Al-Co-Cr-Fe-Ni

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei pulberi mecanocompozite de aliaj cu entropie ridicată din sistemul Al-Co-Cr-Fe-Ni, necesară pentru:

- realizarea prin sinterizare a unor materiale structurale cu rezistență mecanică în compresie ridicată și comportare bună la coroziune în medii salin,
- realizarea de tinte pentru depunerea pe suport metalic prin pulverizare catodică în curent continuu a unor straturi protectoare la coroziune în mediu salin de aliaj cu entropie ridicată,
- realizarea de depuneri rezistente la coroziune prin procedeu de pulverizare în plasmă
- realizarea de componente structurale complexe prin sinterizare selectivă cu laser – printare 3 D

O clasă nouă și disruptivă de materiale metalice a atras atenția cercetătorilor din domeniul științei și ingineriei materialelor datorită posibilităților incredibile de a descoperi noi tipuri de materiale folosind instrumente de modelare pentru prezicerea unor microstructuri în corelație cu proprietăți specifice și echilibrate [1-8]. Acest nou concept de material se bazează pe nivelul de entropie atins într-un sistem multicomponent care este capabil să organizeze materialul în structuri simple monofazice de tip FCC/BCC prin crearea unor moduri variate și diferite de ocupare a locurilor rețelei cristaline ale multitudinii de atomi în proporție echiatomică sau aproape echiatomică, care constituie matricea metalică.

Astfel de materiale au fost definite mai întâi „aliaje cu matrice multicomponentă” [9], iar din 2004 ca „aliaje cu entropie ridicată (HEA)” [10].

HEA sunt soluții solide care cuprind cel puțin cinci elemente metalice cu un conținut de 5-35 % pentru fiecare element principal constitutiv și pot conține elemente minore cu o concentrație de până la 5 %. În general, cercetările au fost îndreptate spre obținerea de aliaje cu entropie ridicată monofazice de tip FCC

sau BCC, deoarece acopera complet conceptul HEA [11].

Ca și în cazul aliajelor convenționale monofazate, în HEA monofazate este imposibil să se obțină combinații rezonabile de proprietăți mecanice în ceea ce privește echilibrul dintre rezistența la tracțiune și ductilitate. Aliajele HEA cu structură cristalină FCC sunt ductile și posedă rezistență scăzută la tracțiune în timp ce aliajele HEA cu structură cristalină BCC pot fi foarte dure, dar fragile. Un aliaj HEA cu două faze sau o structură compozită de tip amestec chimic ar putea duce la obținerea unui material în care ambele proprietăți - rezistența la tracțiune și ductilitatea pot fi echilibrate corespunzător.

Aliajele cu entropie ridicată se pot obține prin mai multe metode. Căile de prelucrare pentru sinteza aliajelor HEA pot fi clasificate în funcție de stările lor inițiale pentru prepararea aliajelor. Se disting 4 tipuri de metode de prelucrare clasificate ca procese în stare lichidă, în stare solidă, gazoase și electrochimice. Principala tehnologie de procesare pentru fabricarea aliajelor HEA este cea în stare lichidă, cum ar fi topirea cu arc în vid (VAM) și topirea prin inducție (IM), urmată în general de turnarea în matrita de cupru.

În aceste procese, elementele metalice constitutive ale HEA sunt topite în vid sau atmosferă controlată de gaz inert (argon sau azot), menținute la temperatura de topire suficient timp pentru a omogeniza amestecul topit și apoi solidificate. De obicei, se efectuează ulterior un tratament termic de recoacere pentru a omogeniza HEA solidificate și pentru a îmbunătăți microstructura și proprietățile mecanice/fizice ale HEA.

O problemă majoră a procesarilor în varianta lichidă este dată de variația proprietăților fizice (punctul de topire, vâscozitatea, concentrația și presiunea de vapori) ale elementelor metalice constitutive ale aliajelor HEA.

Multe studii din literatură au relevat influența rutei și parametrilor de procesare, condițiile de recoacere și procesele de deformare plastică asupra microstructurii și proprietăților aliajelor HEA. De exemplu, în cazul aliajelor HEA de tip AlCoCrFeNi turnate, s-a descoperit că o viteză mare de solidificare contribuie la îmbunătățirea atât a comportamentului la deformare plastică, cât și a rezistenței



mecanice ca urmare a rafinării eficiente a graunților cristalini, evitării fenomenelor de segregare de faze și a segregării scăzute a cromului.

Totusi atunci când aliajele HEA sunt supuse unui tratament de recoacere, pot segrega din solutia solida suprasaturata, faze secundare a caror mecanisme de formare au fost suprimate în timpul răcirii rapide. În comparație cu microstructura dendritică a aliajelor HEA obtinute prin topite și solidificare convențională, o microstructură îmbunătățită cu graunți echiaciși poate fi obținută prin metode de solidificare direcțională (Bridgman), așa cum a fost dezvăluit pentru aliajul HEA AlCoCrFeNi.

Metodele de procesare în stare solidă pentru a sintetiza aliaje HEA constau în metode specifice metalurgiei pulberilor (PM), pornind de la amestecuri de pulberi omogenizate sau pulberi aliate mecanic ale pulberilor de metal elementar constitutiv concepute pentru a obține HEA. Consolidarea amestecurilor de pulbere în stare solidă poate fi realizată prin metode clasice PM, precum și prin metode PM dezvoltate relativ recent, cum ar fi sinterizarea în plasmă de scânteie (SPS) sau tehnicile de fabricație aditivă.

Printre principalele avantaje ale metodelor PM poate fi menționată realizarea unei microstructuri omogene și mai fine a aliajelor HEA fata de microstructura segregată obtinuta prin topire prin inducție și turnare în matriță de cupru care este dificil de omogenizat prin recoacere din cauza mecanismelor lente de difuzie care au loc în astfel de aliaje [12]. Un alt avantaj al procesarilor în faza solida este posibilitatea de a produce piese mari cu diverse forme regulate sau complexe.

Procedeul conform invenției, porneste de la amestecuri de pulberi ale elementelor componente cu compoziția chimică 16,39 % Al pentru pulberile de Al, Co, Cr, Fe și 34,43 % Ni pentru pulberea de Ni. Realizarea pulberii mecanocompozite se face pe fluxul tehnologic din **fig.1**.

Materialele pulverulente utilizate pentru aliere mecanica au următoarele granulatii initiale: pulbere de Fe < 0,1 mm, pulbere de Cr < 0,09 mm, pulbere de Ni < 0,045 mm, pulbere de Al < 0,050 mm și pulbere de Co < 0,050 mm. Amestecul de pulberi este supus procesului de aliere mecanica într-o moara





planetara cu bile. Ca agent de control al procesului de aliere mecanica se utilizeaza eter de petrol care asigura protectia pulberilor impotriva oxidarii si impiedica sudarea pulberilor de peretii bolului morii si de corpurile de macinare. Corpurile de macinare constau din bile de otel inoxidabil cu diametre de 5 mm (34 buc), 10 mm (34 buc), 12 mm (14 buc), 14mm (15 buc), 20 mm (2 buc) si 22 mm (3 buc). Raportul de incarcare pulbere – bile este de 1:6. Viteza de rotatie a bolului morii este cuprinsa in intervalul 250 ÷ 350 rot/min. Durata de aliere mecanica este 30 ore. Procesul de aliere mecanica se desfasoara astfel: regim de macinare: 15 minute macinare, 5 minute pauza, nr cicluri de macinare – 120 cicluri de macinare. Modul de manevrare a pulberilor pe intregul flux de procesare se realizeaza astfel incat sa se preintampine pe cat posibilul contactul cu aerul.

Dupa efectuarea alierii mecanice, pulberea mecanocompozita obtinuta poate fi supusa unui tratament termic de detensionare si recristalizare, in atmosfera de argon ultrapur 99,99 % sau vid. Temperatura de tratament este cuprinsa in intervalul 500 ÷ 1000 °C cu o mentinere de 30 minute la 100 °C si o durata de mentinere de 1 ora la temperatura maxima de palier. Dupa efectuarea tratamentului termic pulberea se raceste liber cu cuptorul cu mentinerea atmosferei neutre.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

1. Obtinerea unei pulberi mecanocompozite cu densitate aparenta cuprinsa in intervalul 1,85 ÷ 1,88 g/cm³.
2. Obtinerea unei pulberi mecanocompozite cu structura cristalina bifazica constand dintr-o faza majoritara ductila de tip FCC si o faza minoritara fragila de tip BCC.
3. Obtinerea unei pulberi mecanocompozite omogene din punct de vedere al distributiei elementelor constitutive ale amestecului in volumul pulberii mecanocompozite, **fig. 2**.
4. Procedeu este aplicabil la scara industriala pentru orice compozitie de material.
5. Foloseste procesari facile si utilaje specifice metalurgiei pulberilor

6

6. Procedul este eficient prin realizarea unor consumuri energetice reduse
7. Pulberea mecanocompozita din sistemul Al-Co-Cr-Fe-Ni poate fi utilizata la realizarea de componente structurale simple **fig. 3** sau complexe cu densitati de $7,28 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$, microstructuri omogene **fig. 4**, cu valori de duritate Vickers cuprinse intre $839 \div 1185 \text{ Hv}$ si valori ale modulului de elasticitate Young cuprins intre $239 \div 279 \text{ GPa}$. Rezistenta mecanica in compresie este de 1721 GPa pentru o deformatie de $8,75 \%$. In medii saline de NaCl 1M, materialul prezinta o rata de coroziune de $0,01 \text{ mm/an}$.

Revendicari

- 1) Pulbere mecanocompozita, **caracterizata prin aceea ca**, pulberea mecanocompozita contine cate $16,39 \%$ at. din fiecare din elementele Al, Co, Cr, Fe si respective, $34,43 \%$ at. de Ni.
- 2) Pulbere mecanocompozita, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, pulbere mecanocompozita reprezinta o pulbere cu structura bifazica cu omogenitate de dispersie a elementelor constitutive ridicata.
- 3) Procedu de obtinere a pulberii mecanocompozite, conform revendicarilor 1 si 2, **caracterizat prin aceea ca**, elaborarea se realizeaza prin aliere mecanica, in urmatoarele conditii: bolul morii si corpurile de macinare sunt confectionate din otel inox; raportul de incarcare pulbere –bile este 1:6; modul de rotire a bolului morii se realizeaza in dublu sens iar schimbarea sensului de rotire se face din jumătate in jumătate de ora; turatie moara: 250- 350 rpm, durata de aliere mecanica: 30 ore; mediu de macinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99 %.
- 4) Pulbere mecanocompozita, conform revendicarilor 1, 2 si 3, **caracterizat prin aceea ca**, dupa aliere mecanica, pulberea mecanocompozita rezultata este supusa unui tratament termic la $500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, cu timp de mentinere la $100 \text{ }^\circ\text{C}$ de 30 minute si timp de mentinere palier maxim de 1 ora, in atmosfera de argon ultrapur (99,99 %) sau vid urmat de racire cu cuptorul in atmosfera de argon.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei , in legatura cu **fig. 1- 4** care reprezinta:

Fig. 1 Fluxul tehnologic pentru realizarea materialelor din sistemul Al-Co-Cr-Fe-Ni

Fig. 2 Morfologia pulberii mecanocompozite aliate mecanic si tratata termic si distributia elementelor constitutive in volumul pulberii mecanocompozite.



Fig. 3 Pastile cilindrice sinterizate prin procedeul de sinterizare cu plasma de scanteie utilizand ca materie prima pulberi mecanocompozite din sistemul de aliaj HEA - Al-Co-Cr-Fe-Ni

Fig. 4 Micrografie SEM a materialului sinterizat din pulberi mecanocompozite din sistemul de aliaj HEA - Al-Co-Cr-Fe-Ni

[Signature]

Bibliografie


- [1] P. Koželj, S. Vrtnik, A. Jelen, S. Jazbec, Z. Jagličić, S. Maiti, M. Feuerbacher, W. Steurer, J. Dolinšek, Discovery of a superconducting high-entropy alloy, *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014) 107001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.107001>
- [2] C.J. Tong, M.R. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.J. Lin, S.Y. Chang, Mechanical performance of the $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metal. Mat. Trans. A*, 36 (2005) 1263-1271, <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
- [3] C.Y. Hsu, J.W. Yeh, S.K. Chen, T.T. Shun, Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC $CuCoNiCrAl_{0.5}Fe$ alloy with boron addition, *Metal. Mat. Trans. A* 35 (2004) 1465–1469, <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>
- [4] V.V. Popov, A. Katz-Demyanetz, A. Koptug, M. Bamberger, Selective electron beam melting of $Al_{0.5}CrMoNbTa_{0.5}$ high entropy alloys using elemental powder blend, *Heliyon*, 5 (2) (2019) e01188, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01188>
- [5] Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung, J.W. Yeh, H. C. Shih, Microstructure and electro-chemical properties of high entropy alloys – a comparison with type - 304 stainless steel, *Corr. Sci.*, 47 (9) (2005) 2257–2279, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>
- [6] Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung, J.W. Yeh, H.C. Shih, Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments - a comparison with type-304 stainless steel, *Corr. Sci.*, 47 (11) (2005) 2679–2699, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.026>
- [7] S.Q. Xia, X. Yang, T.F. Yang, S. Liu, Y. Zhang, Irradiation resistance in $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys, *JOM*. 67 (10) (2015) 2340–2344, <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1568-4>
- [8] M.S. Lucas, L. Mauger, J.A. Munoz, Y.M. Xiao, A.O. Sheets, S.L. Semiatin, J. Horwath, Z. Turgut, Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys. *J. Appl. Phys.* 109 (7) (2011) 07E307, <https://doi.org/10.1063/1.3538936>
- [9] J. W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsai, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multi-principal elements - Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mat.*, 6 (5) (2004) 299–303, <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [10] J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, Formation of simple crystal structures in $Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V$ alloys with multi-principal metallic elements, *Metall. Mater. Trans. A*, 35A (2004) 2533–2536, <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
- [11] M. S. Lucas, G. B. Wilks, L. Mauger, J. A. Munoz, O. N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S. L. Semiatin, M. B. Stone, D. L. Abernathy, E. Karapetrova, Absence of long-range chemical ordering in equimolar $FeCoCrNi$, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2) (2012) 251907, <https://doi.org/10.1063/1.4730327>



[12]A. Mehta, Y. Sohn, High entropy and sluggish diffusion "core" effects in senary FCC Al-Co-Cr-Fe-Ni-Mn alloys, ACS Comb Sci, 22(12) (2020), 757-767, <https://doi.org/10.1021/acscobsc.0c00096>

Autor principal

Dr. Ing. Mariana LUCACI

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Lucaci', is positioned below the printed name.

Revendicari

- 1) Pulbere mecanocompozita, **caracterizata prin aceea ca**, pulberea mecanocompozita contine cate 16,39 %at.din fiecare din elementele Al, Co, Cr, Fe si respective, 34,43 % at. de Ni.
- 2) Pulbere mecanocompozita, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, pulbere mecanocompozita reprezinta o pulbere cu structura bifazica cu omogenitate de dispersie a elementelor constitutive ridicata.
- 3) Procedeu de obtinere a pulberii mecanocompozite, conform revendicarilor 1 si 2, **caracterizat prin aceea ca**, elaborarea se realizeaza prin aliere mecanica, in urmatoarele conditii: bolul morii si corpurile de macinare sunt confectionate din otel inox; raportul de incarcare pulbere –bile este 1:6; modul de rotire a bolului morii se realizeaza in dublu sens iar schimbarea sensului de rotire se face din jumatate in jumatate de ora; turatie moara: 250- 350 rpm, durata de aliere mecanica: 30 ore; mediu de macinare umed: eter de petrol sau argon de puritate 99,99 %.
- 4) Pulbere mecanocompozita, conform revendicarilor 1, 2 si 3, **caracterizat prin aceea ca**, dupa aliere mecanica, pulberea mecanocompozita rezultata este supusa unui tratament termic la 500 – 1000 °C, cu timp de mentinere la 100 °C de 30 minute si timp de mentinere palier maxim de 1 ora, in atmosfera de argon ultrapur (99,99 %) sau vid urmat de racire cu cuantorul in atmosfera de argon .

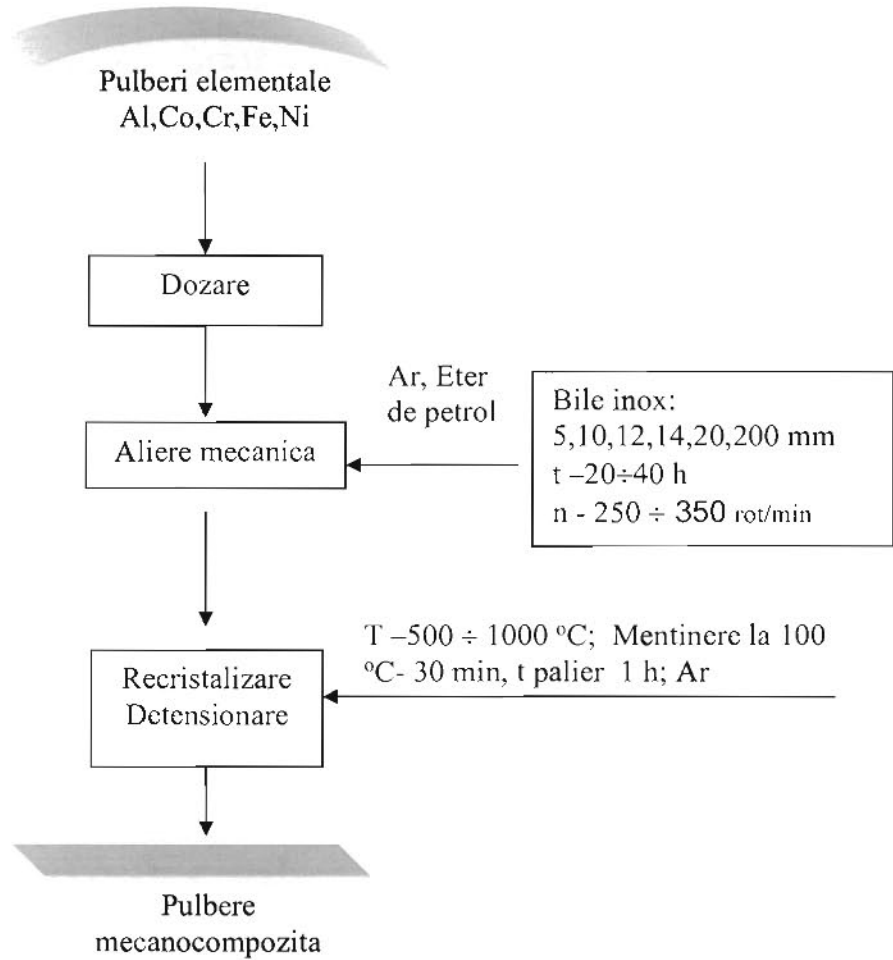


Fig. 1.

4

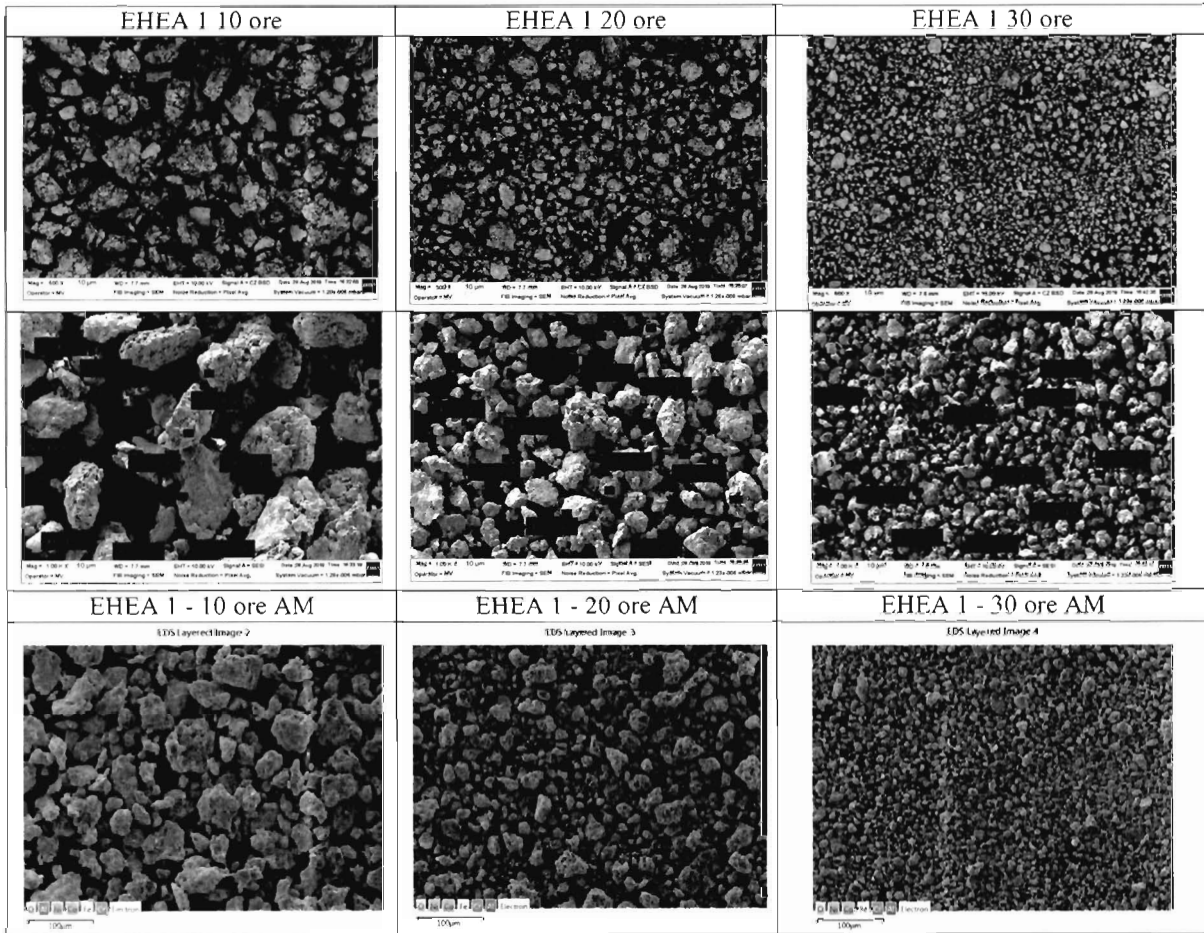


Fig. 2.

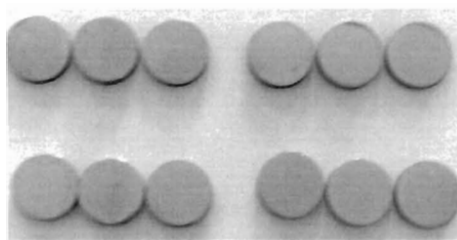


Fig. 3

