

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00406**

(22) Data de depozit: **13/07/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. **1/2024**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MANEA CIPRIAN-ALEXANDRU,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU, NR.6,
CĂLĂRAȘI, CL, RO;

• GEAMBAZU ELENA LAURA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU, NR.6,
CĂLĂRAȘI, CL, RO;
• SEMENESCU AUGUSTIN,
ȘOS.BUCUREȘTI - TÎRGOVIȘTE 22T, A14,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.
(2) din HG nr. 547/2008*

(54) **ACOPERIRI DE ALIAJ CU ENTROPIE RIDICATĂ CU BAZĂ
Hf-Nb-Ta-Ti-Zr OBȚINUTE FOLOSIND METODA DEPUNERII
ELECTRICE PRIN SCÂNTEIERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material metalic de tip aliaj cu entropie ridicată de HfNbTaTiZr sub formă de pulbere, utilizat pentru acoperirea pieselor sau părților de echipamente care lucrează în medii corozive, mărindu-le rezistența la coroziune și la un procedeu de obținere a acoperirilor cu acest aliaj. Materialul metalic conform invenției este constituit din pulbere de Hf, Nb, Ta, Ti și Zr cu o puritate ridicată > 99%, adăugate în proporții echiatomice și aliate mecanic într-o moară cu bile din inox, unde pulberile sunt omogenizate și aliate timp de 60 h la viteza de 300 rot/min. În atmosferă controlată de argon, cu scopul obținerii unui grad înalt de aliere și un grad redus de oxidare, raportul între bile și pulbere fiind de 10 : 1, după care pulberea astfel obținută a fost sinterizată prin tehnica Spark Plasma Sintering la

temperatura de 1000°C și presiunea de 50 MPa în vacuum, urmat de prelucrarea mecanică a materialului obținut sub formă de electrozi, iar în final cu ajutorului electrozilor obținuți se realizează acoperirea suprafeței piesei prin metoda depunerii electrice prin scânteie.

Revendicări inițiale: 2
Revendicări amendate: 3
Figuri: 4

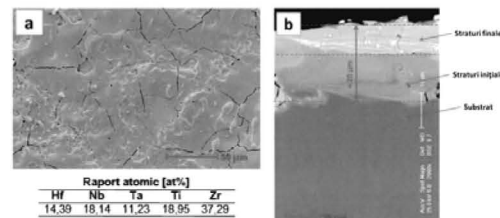


Fig. 3

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 brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**ACOPERIRI DE ALIAJ CU ENTROPIE RIDICATĂ CU BAZĂ Hf-Nb-Ta-Ti-Zr
OBTINUTE FOLOSIND METODA DEPUNERII ELECTRICE PRIN SCÂNTEIERE**

Inventatori: *Manea Ciprian Alexandru, Geambazu Elena Laura, Semenescu Augustin*

Prezenta invenție se referă la acoperirile cu aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr, obținute folosind tehnica depunerii electrice prin scânteiere, ce prezintă proprietăți superioare în medii corozive.

Este cunoscut faptul ca utilizând aliaje cu entropie ridicată avem posibilitatea dezvoltării de materiale cu proprietăți prestabilite, determinate de compoziția chimică a amestecului, rezultând astfel în o îmbunătățire majoră comparativ cu aliajele clasice.

Literatura de specialitate prezintă avantajele utilizării aliajelor cu entropie ridicată, acestea având proprietăți echivalente sau chiar superioare de rezistență la coroziune față de aliajele convenționale [1,2], dar și proprietăți excepționale precum combinația rezistență-ductilitate [3], rezistența la oboseală îmbunătățită [4], rezistența ridicată la rupere [5] și stabilitate la temperaturi ridicate [6].

Rezistența la coroziune a acestor aliaje poate fi o opțiune importantă atunci când este nevoie de acoperirea suprafețelor părților și echipamentelor ce lucrează în medii agresive. Utilizarea acestora ca și acoperiri ar putea rezulta și într-o reducere a costurilor de întreținere a echipamentelor.

Aliajele cu entropie ridicată au fost depuse prin metoda consolidării laser [7], depunere prin electro-scânteiere [8], depunere de tip pulverizare magnetronică [9], etc, pe diferite substraturi precum oțeluri sau aliaje de Al și Si așa cum este prezentat în literatura de specialitate, obținându-se astfel o combinație favorabilă dintre cost și proprietăți superioare obținute. Straturile de HEA conferă protecție împotriva coroziunii prin formarea unei bariere (pasivare stabilă) împotriva infiltrării agenților corozivi și o rezistivitate ionică ridicată pentru minimizarea reacțiilor electrochimice de sub acoperire.

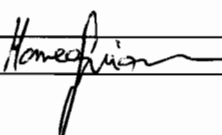
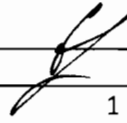
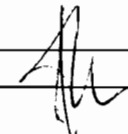
Printre posibilele aplicații al acestor aliaje a fost observat că în mediul salin, prezintă o remarcabilă rezistență la cavitație-eroziune [10], iar rezistența combinată la iradiere și coroziune poate reprezenta o opțiune de acoperire a materialelor utilizate în domeniul combustibililor nucleari și al vaselor de înaltă presiune [11].

De asemenea este cunoscut faptul că, literatura de specialitate cuprinde multiple documente în care aliajele cu entropie ridicată, elaborate prin diferite metode, manifestă proprietăți superioare aliajelor convenționale.

În documentul **WO 2017/098848 A1**, este prezentată invenția care descrie elaborarea unui aliaj cu entropie ridicată prin metalurgia pulberilor.

Aliajul este compus din 5 elemente și anume Co, Cr Fe, Ni, Ti, toate fiind elemente principale în proporție 5-35% procente atomice și Mo ca și element auxiliar în proporție cuprinsa in intervalul 0-8% procente atomice. Pulberea poate fi atomizată cu gaz sau în centrifugă, în urma procesului fiind obținute sfere omogene cu puritate ridicată.

Documentul **CN 108004452A** prezintă metoda de elaborare a aliajului cu entropie ridicată CoCrFeNiHf în care Co, Cr, Fe, Ni au procente atomice egale, iar Hf nu mai mult de 20 procente atomice. Aliajul este elaborat prin metoda topirii cu arc electric. Rezultatele analizelor indică prezența fazelor CFC și Laves, iar materialul are proprietăți precum rezistență mecanică bună, rezistență, și duritate ridicată.

1

În documentul **CN 111331279 A** este prezentat aliajul cu entropie ridicată format din 5-10% Ti, 30-35% Ni, 10-15% Cr, 30-35% Co procente atomice și Fe până la 100%.

În acest brevet de invenție, aliajul cu entropie ridicată sub formă de piesă prefabricată, este utilizat pentru sudarea prin fuziune a unei plăci de titan cu una de oțel inoxidabil cu ajutorul unui echipament de sudura cu arc pulsant în gaz argon. Prin această metodă, compușii intermetalici fragili sunt eliminați din cordonul de sudare format din soluție solidă compusă din Ti, Fe, Ni, Cr și Co. Rezultatele analizelor prezintă o performanță ridicată a sudurii (îmbinării).

Invenția **US 20020159914 A1** se referă la aliajele cu entropie ridicată unde fracția molară a fiecărui element major constituent este cuprinsă între 5-30%, iar fracția molară a elementelor minore nu depășește 3,5%. Aliajele cu entropie ridicată prezentate în această invenție au o puritate ridicată, rezistență crescută la temperaturi înalte și rezistență crescută la coroziune.

În documentul **CN 104841930 B** se face referire la un aliaj cu entropie ridicată sub forma de pulbere din care se pot obține acoperiri prin imprimarea 3D.

Compoziția în procente atomice a elementelor constituente este de Ni 16-25%, Co 16-25%, Cr 16-25%, Ti 16-25%, V 16-25%.

Metoda de obținere constă în elaborarea aliajului sub formă de pulbere prin aliere mecanică. Modul de lucru cuprinde curățarea și pregătirea suprafeței materialului, urmată de plasarea pulberii în alimentatorul de pulbere al echipamentului pentru printare 3D. Depunerea se realizează prin sinterizarea materialului cu un laser selectiv, formând astfel acoperiri din aliajul cu entropie ridicată. Acoperirea NiCoCrTiV HEA prezintă avantaje precum rigiditate crescută, rezistență la uzură și rezistență crescută la coroziune.

Prezenta invenție rezolvă dezavantajele create de mediile intens corozive, prin depunerea de straturi cu efect protector, zonal sau general, pe suprafața pieselor sau părților de echipamente ce se află în contact direct cu o sursă corozivă.

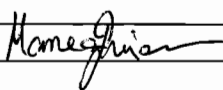
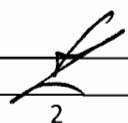

Invenția este prezentată pe larg, în continuare, printr-un exemplu de realizare a acesteia, în legătură cu figurile 1, 2, 3, 4, anexate, care reprezintă:

- Fig. 1. Rezultatele analizelor microstructurale SEM și EDS pentru aliajul cu entropie ridicată a) aliat mecanic sub formă de pulbere, b) sinterizat
- Fig. 2. Electrocul și acoperirea obținute din aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr
- Fig. 3. Rezultatele analizelor SEM și EDS a acoperirii cu aliaj cu entropie ridicată a) pe suprafață și b) în secțiune
- Fig. 4. Analiza SEM și EDS după testarea rezistenței la coroziune în soluție salină

Procesul de obținere a acoperirilor cu aliaj cu entropie ridicată pornește de la materialele metalice sub formă de pulbere de hafniu, niobiu, tantal, titan și zirconiu cu o puritate ridicată (>99%) adăugate în proporții echiatomice.

Materialele metalice au fost omogenizate în moara planetară cu bile, iar apoi aliate pentru 60 h cu scopul obținerii unui grad cât mai înaintat de aliere, rezultatele microstructurale fiind prezentate în figura 1.a.

Parametrii măcinării au cuprins : raportul de bile la pulbere de 10:1, viteza de 300 RPM. Parametrii procesului au fost selectați în urma testelor preliminare [12, 13]. Alierea a avut loc în atmosfera de argon pentru a avea un grad cât mai redus de oxidare în timpul procesului folosind incintă și bile din oțel inoxidabil,

		
	2	

Cu scopul eficientizării alierii și de evitare a temperaturilor ridicate din interiorul incintei în timpul măcinării, a fost adăugat N-Heptan ca și agent de control al procesului, efectuând astfel măcinare umedă.

Din caracterizarea pulberii, au rezultat unghiul taluz cu valoarea. $11,53^\circ$ viteza de curgere 2,45 g/s, valoare ce indică o curgere bună a pulberii; și raportul de împachetare 72,5 %, indicând posibilitatea compactizării ulterioare și prelucrării mecanice sub formă de electrozi în vederea depunerii de straturi.

În vederea obținerii materialului bulk, pulberea de HfNbTaTiZr aliaj cu entropie ridicată, a fost sinterizată prin tehnica Spark Plasma Sintering, iar în urma procesului, cele mai bune rezultate au fost obținute la temperatura de 1000°C la 50 MPa în vacuum (Fig.1.b).

Pentru a obține acoperirile cu aliajul propus, materialul sinterizat a fost prelucrat mecanic sub formă de electrozi. Deoarece în timpul procesului de depunere apar fenomene de frecare, forfecare, dar și temperaturi ridicate, electrodul a fost optimizat pentru a eficientiza depunerea, dar și pentru a obține o rezistență mecanică ridicată (Fig.2.).

Depunerea a fost realizată sub atmosferă de argon pentru a reduce oxidarea din timpul procesului.

În tabelul 1 sunt prezentați parametrii pentru depunerea ESD. Configurația parametrilor a fost decisă prin testarea pe mai multe eșantioane, pentru care am luat în considerare eficiența depunerii și uniformitatea acoperirii.

Tabelul 1. Parametrii utilizați pentru depunerea de tip ESD a aliajului cu entropie ridicată HfNbTaTiZr

Material	Substrat	Capacitanță	Tensiune	Frecvență	Atmosferă
HfNbTaTiZr	Oțel 316 L	40 μ F	100 V	260Hz	Argon

Acoperirea a fost obținută prin depuneri succesive de straturi subțiri, fiind obținut astfel un strat uniform, omogenitate bună, porozitate redusă și imperfecțiuni, precum fisurile, minime (Fig.3).

Probele acoperite au fost testate într-o celulă electrochimică cu soluție salină (3,5 % NaCl) la temperatură ambientală de $25\pm 0,5^\circ\text{C}$ pentru a urmări prin tehnica polarizării liniare comportamentul la coroziune a aliajului cu entropie ridicată.

Cu ajutorul curbelor Tafel au fost determinați parametrii caracteristici rezistenței la coroziune precum: potențialul de coroziune E_{corr} , densitatea curentului de coroziune i_{corr} , panta curbei catodice β_c și panta curbei anodice β_a (tabel 2). Prin extrapolarea parametrilor Tafel a fost calculată rezistența la polarizare, parametru cu care se poate evalua rezistența la coroziune. Rezistența la polarizare a fost calculată conform standardului ASTM G59-97 (2014) [14].

Tabelul 2. Parametrii testării rezistenței la coroziune pentru acoperirea cu HfNbTaTiZr

Probă	E_{oc} (mV)	E_{cor} (mV)	i_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV)	β_a (mV)	R_p ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	RC (mm/an)
HEA-H	-183	-244	0,0056	97,68	174,06	48,84	0,00024

Deși acoperirea prezintă fisuri de suprafață rezultate în urma răcirii rapide din timpul procesului de depunere (Fig. 4.), rezultatele testului rezistenței la coroziune demonstrează că acestea nu influențează performanțele acoperirii.

3

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Tehnologie simplă de realizare
- Acoperirea și protejarea suprafețelor expuse în medii agresive cu un material cu rezistență crescută la coroziune
- Reducerea costurilor de întreținere a echipamentelor și pieselor ce funcționează în medii agresive
- Posibilitatea efectuării de reparații locale, prin intervenții minime și cu costuri reduse
- Reducerea timpului destinat reparațiilor, unde în general se va evita demontarea-montarea pieselor ce se află în funcțiune.

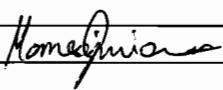
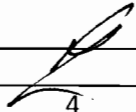
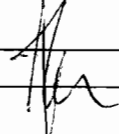
Un exemplu de realizare a invenției este prezentat în cele ce urmează. Materialele metalice cu puritate ridicată (Hf, Nb, Ta, Ti, Zr) sunt selectate și omogenizate în moara planetară cu N-Heptan ca și agent de control. Amestecul este apoi aliat pentru 60 h, cu raport bile-pulbere de 10:1 și cu o viteză de rotație de 300 RPM.

Aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr sub formă de pulbere metalică este sinterizat la temperatura de 1000°C la 50 MPa în vacuum prin metoda sinterizării asistate în câmp electric, sub formă de cilindru, debitat și prelucrat în electrozi.

Obținerea de acoperiri din aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr rezistente la coroziune se va realiza cu parametrii de depunere electrică prin scânteiere de 40 μF, 100 V, 260 Hz și atmosferă protectivă de argon. Grosimea stratului depus variază în funcție de numărul trecerilor succesive pe substrat.

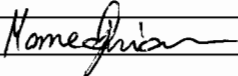
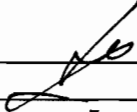
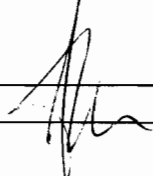
BIBLIOGRAFIE

- [1] Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung, J.W. Yeh, H.C. Shih, Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—A comparison with type-304 stainless steel, *Corros. Sci.*, Vol. 47, 2005, pp. 2257–2279.
- [2] Y.Y. Chen, U.T. Hong, H.C. Shih, J.W. Yeh, T. Duval, Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—A comparison with type 304 stainless steel. *Corros. Sci.*, Vol. 47, 2005, pp. 2679–2699.
- [3] Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan, Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. *Nature*, Vol. 534, 2016, pp. 227–230
- [4] M. Seifi, D. Li, Z. Yong, P.K. Liaw, J.J. Lewandowski, Fracture toughness and fatigue crack growth behavior of as-cast high-entropy alloys. *JOM*, Vol. 67, 2015, pp. 2288–2295.
- [5] Z. Zhang, M.M. Mao, J. Wang, B. Gludovatz, Z. Zhang, S.X. Mao, E.P. George, Q. Yu, R.O. Ritchie, Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Nat. Commun.*, Vol. 6, 2015.
- [6] L.J. Santodonato, Y. Zhang, M. Feygenson, C.M. Parish, M.C. Gao, R.J. Weber, J.C. Neuefeind, Z. Tang, P.K. Liaw, Deviation from high-entropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy. *Nat. Commun.*, Vol. 6, 2015, pp. 59-64.
- [7] Y. Shon, S.S. Joshi, S. Katakam, R. Shanker, N.B. Dahotre, Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: Corrosion behavior. *Mater. Lett.*, Vol. 142, 2015, pp. 122–125.
- [8] Q.H. Li, T.M. Yue, Z.N. Guo, X. Lin, Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process. *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 44, 2012, pp. 1767–1778.

		
---	---	---

5

- [9] X. Li, Z. Zheng, D. Dou, J. Li, Microstructure and properties of coating of FeAlCuCrCoMn high entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering. Mater. Res., Vol. 19, 2016, pp. 802–806.
- [10] S. Zhang, C.L. Wu, C.H. Zhang, M. Guan, J.Z. Tan, Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance. Opt. Laser Technol., Vol. 84, 2016, pp. 23–31.
- [11] C. Xiang, H. Fu, J. Wang, E.H. Han, Z. Zhang, Corrosion behavior of several high-entropy alloys in high temperature high pressure water. J. Chin. Soc. Corros. Prot., Vol. 36, 2016, pp. 108–112.
- [12] C.A. Manea, I. Csaki, L.E. Geambazu, F. Miculescu, M.I. Petrescu, F. Fanicchia, M. Sohaciu, L. Rosu, HfNbTaTiZr high entropy alloy processed by mechanical alloying, U.P.B. Sci. Bull., Vol. 81, 2019.
- [13] C.A. Manea, R. Ciocoiu, D. Gheorghe, A. Bibiș, R. Ștefănoiu, I. Csaki, Electro spark deposition of HfNbTaTiZr high entropy alloy processed in solid state and experimental adhesive testing, U.P.B. Sci. Bull., Vol. 83, 2021.
- [14] ASTM G59-97 (2014), Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

		
---	---	---

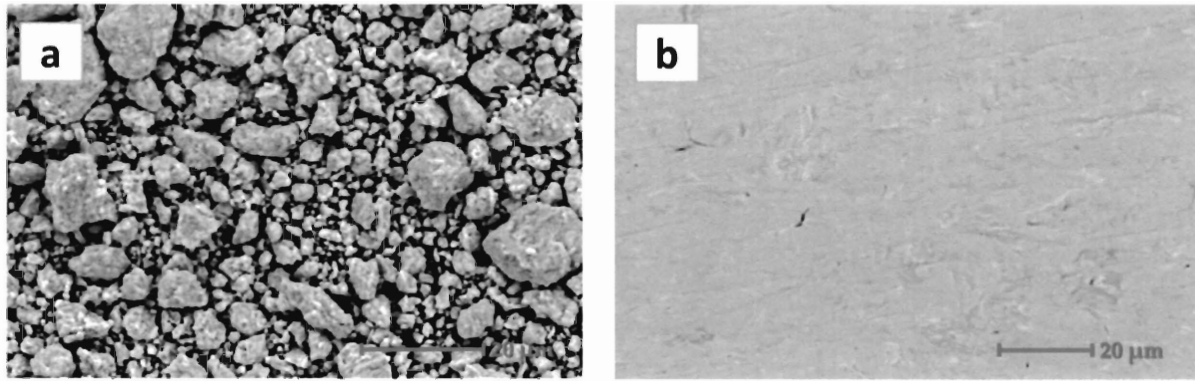
5

REVENDICĂRI

1. **Material metalic HfNbTaTiZr aliaj cu entropie ridicată sub formă de pulbere, caracterizat prin aceea că** este alcătuit din cinci elemente metalice în proporții echiatomice și cu un grad de puritate avansată, și este obținut prin aliere mecanică umedă în moară planetară, cu următorii parametri: raportul de bile la pulbere sau BPR, de 10:1, viteza de rotație de 300 rotații/min, pentru un timp de măcinare de 60 ore.

2. **Material metalic HfNbTaTiZr aliaj cu entropie ridicată sub formă de pulbere, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că,** acoperirea lui se face prin metoda depunerii electrice prin scânteiere, obținută în urma sinterizării de tip SPS cu parametri de sinterizare cuprinzând temperatura de 1000°C la o presiune de 50 MPa în vacuum și prelucrării mecanice a materialului sub formă de electrozi

BORDEROU DE FIGURI



Raport atomic [at%]

Hf	Nb	Ta	Ti	Zr
17,39	30,11	9,85	18,52	24,13

Raport atomic [at%]

Hf	Nb	Ta	Ti	Zr
14,39	18,14	11,23	18,95	37,29

Fig. 1. Rezultatele analizelor microstructurale SEM și EDS pentru aliajul cu entropie ridicată a) aliat mecanic sub formă de pulbere, b) sinterizat

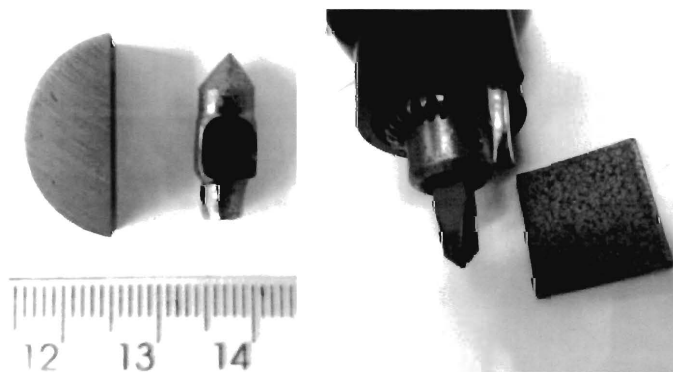
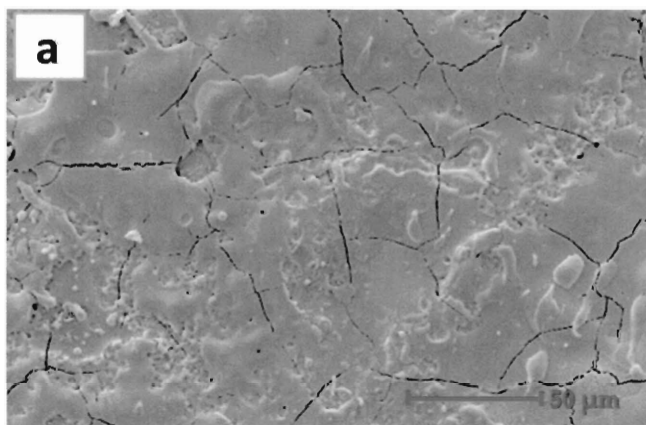


Fig. 2. Electrocul și acoperirea obținute din aliajul cu entropie ridicată HfNbTaTiZr



Raport atomic [at%]

Hf	Nb	Ta	Ti	Zr
14,39	18,14	11,23	18,95	37,29

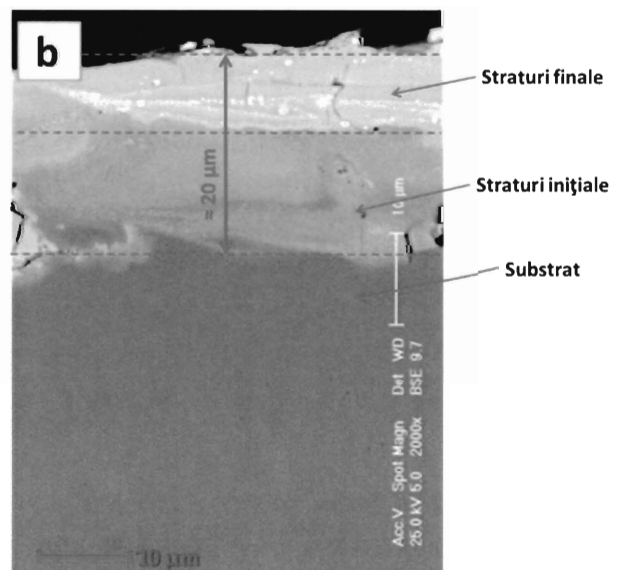
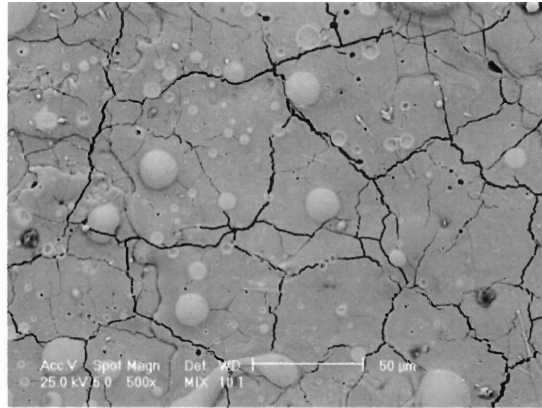


Fig. 3. Rezultatele analizelor SEM și EDS a acoperirii cu aliaj cu entropie ridicată a) pe suprafață și b) în secțiune

Mamedjovic

7

2



Raport atomic [at%]						
Hf	Nb	Ta	Ti	Zr	O ₂	
12,37	2,60	5,22	13,38	5,62	60,81	

Fig. 4. Analiza SEM și EDS după testarea rezistenței la coroziune în soluție salină

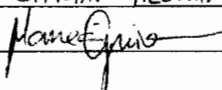
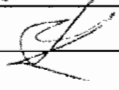
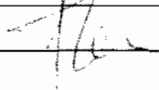
REVENDICĂRI

1. **Material metalic** din aliaj cu entropie ridicată sub formă de pulbere, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din elementele chimice Hf, Nb, Ta, Ti, Zr în proporții echiatomice sub formă de pulberi metalice cu puritate ridicată aliate mecanic în moară planetară cu bile, cu următorii parametrii de aliere: raportul de bile la pulbere sau BPR, a fost de 10:1, viteza de rotație de 300 rotații/min pentru un timp de aliere de 60 ore, agent de control al procesului (PCA) 2% N-heptan și atmosferă protectoare de gaz argon.

2. **Procedeu de obținere** a electrozilor de acoperire din aliajul cu entropie ridicată **conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape:

- Condolidare prin tehnica de sinterizare în plasmă (SPS) utilizând următorii parametrii: temperatura de 1000°C la o presiune de 50 MPa în vacuum
- Debitarea piesei rezultate pentru obținerea formei brute a electrodului
- Prelucrare mecanică pentru a obține electrodul final care să corespundă cerințelor de formă și dimensiune ale aplicatorului aparatului de depunere, dimensiunile fiind dia. 3 - 5 mm și lungime 15 - 25 mm.

3. **Procedeu de acoperire** cu straturi subțiri realizate prin tehnica depunerii electrice prin scânteiere, cu electrozi de depunere **conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că**, acoperirile sunt realizate prin depuneri succesive de material, utilizând următorii parametrii de depunere: capacitanță 40 μF, tensiune electrică 100 V, frecvență 260 Hz în atmosferă protectoare de gaz argon cu debit 3 l/min.

MANEA CIPRIAN-ALEXANDRU 	GEMILATU ELENA-LADIA 	NICOLAIȘTEA ȘTEFAN 
--	---	---