



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00865**

(22) Data de depozit: **19/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2021** BOPI nr. **7/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. **5/2017**

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

(72) Inventatori:
• **BĂLĂCEANU MIHAI,**
STR. DRUMUL TABEREI NR. 90, BL. C8,
SC. F, ET. 9, AP. 236, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI**
NR. 6, BL. 17, SC. 5, AP. 67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4,**
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;

• **PÂRÂU ANCA CONSTANTINA,**
STR. ISACCIEI NR. 15A, BL. I5A-I5B, SC. A,
AP. 9, TULCEA, TL, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
S. G. ANDRYUSHIN, A. V. KASATKIN,
"REFRACTORY COATINGS OF C-Me-Si
AND C-Me-B-Si SYSTEM FOR
PROTECTION OF CARBON MATERIALS
(CM)", J. PHYS. IV FRANCE 05, C5,
PP.815-822, 1995; CN 105063554 A;
US 6777093 B1

(54) **MATERIAL DE ACOPERIRE TIP MONOSTRAT
MULTICOMPONENT NANOSTRUCTURAT DIN ZrSiC
CU ADAOS METALIC**



Invenția se referă la un material multicomponent nanostructurat sub formă de monostrat compus din carburi complexe pe bază de zirconiu și adaosuri de Si și unul sau două metale de tranziție, pentru utilizare ca acoperire protectivă a unor materiale supuse unui regim sever de uzare prin abraziune, eroziune și coroziune.

În prezent se cunosc materiale de tip MeSiC, în care Me este unul dintre metalele de tranziție din subgrupele principale ale grupelor 4-6 (Ti, Zr, Mo, W) care au o afinitate ridicată față de carbon și cu care formează carburi stabile chimic, Si fiind un adaos la compusul de bază MeC. Dintre aceste materiale, cel mai cunoscut, mai bine studiat și considerat a fi adecvat aplicațiilor tribologice este compusul TiSiC. Pe de altă parte, compușii pe bază de Zr s-au dovedit a fi superiori celor cu Ti în privința durității și a rezistenței la coroziune în anumite medii (dezinfectanți, detergenți).

O metodă deja consacrată de a îmbunătăți proprietățile straturilor binare sau ternare din nitruri, carburi sau carbonitruri prin modificări compoziționale și structurale constă în adăugarea la acești compuși a unor cantități relativ reduse de metale sau metaloizi. Astfel s-a demonstrat faptul că adaosurile de Al, Nb și W duc la mărirea durității, Hf și V determină creșterea rezistenței la uzare, Cr și Y îmbunătățesc rezistența la oxidare, Si favorizează amorfizarea structurii, mărește duritatea și îmbunătățește proprietățile tribologice, iar B sporește rezistența la abraziune.

În cazul straturilor de TiSiC, singurele de tip MeSiC care au fost dopate cu metale, s-au dovedit efectele benefice ale alierii cu Ag, Zr, Cr sau Ni asupra proprietăților mecanice, tribologice și anticorozive ale depunerilor.

Prin lucrarea: **S.G. Andryushin, A. V. Kasatkin, "Refractory Coatings of C-Me-Si and C-Me-B-Si Systems for Protection of Carbon Materials (CM)", J. Phys. IV France 05, C5 (1995), pp. 815-822**, este cunoscut și un procedeu de realizare a unei acoperiri tip multistrat cu un strat Me-C-Si și un strat tip Me-C-B-Si în care Me = Ti, Zr sau Hf prin depunere din mediu cu fază solidă dispersă, (p. 815-816);

De asemenea, documentul **CN 105063554 A**, este prezentat un strat de acoperire cu gradient nano-compozit ZrSiCN pentru o sculă tăietoare și un procedeu de preparare a acestuia cu ajutorul placării ionice multi-arc și a unei metode de acoperire cu depunere cu magnetron de frecvență medie, un strat de tranziție din Zr și ZrSiC fiind dispus între stratul gradiental nano-compozit de ZrSiCN și un substrat de tăiere, iar documentul **US 6777093 B1** prezintă un strat de legătură pentru un substrat pe bază de siliciu și care cuprinde un strat de siliciu având o dispersie a materialului sub formă de particule în acesta, în care materialul sub formă de particule este selectat din grupul constând din (1) alumina, (2) yttria, (3) silicat de aluminiu, (4) compuși ai unor pământuri rare, elemente alcalino-pământoase, aluminiu, oxigen, itriu, azot, niobiu, tantal, hafniu, zirconiu, carbon, siliciu și amestecuri ale acestora.

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în creșterea duratei de funcționare a pieselor și componentelor mecanice ce lucrează în regim de uzură prin eroziune și coroziune, cum ar fi sculele așchietoare pentru prelucrarea lemnului și a aliajelor de Ti și Al, pinioanele, roțile dințate, matrițele, componente ale pompelor și compresoarelor, contactele electrice glisante, prin realizarea unui material monostrat de acoperire a unor astfel de piese și componente mecanice care să fie rezistent la uzură prin eroziune și coroziune.

Materialul de acoperire sub formă monostrat, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată, prin aceea că metalul M_1 sau M_2 de adaos al materialului, care este descris de formula $ZrSiC-Me_1$ sau de formula $ZrSiC-Me_1Me_2$ și care este obținut printr-o metodă de depunere fizică din fază de vapori, este unul dintre metalele de tranziție: Ti, Hf,

V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni sau Cu, iar elementele componente sunt în procentaj de: minim 20% at. Zr, minim 50% at. C, 3-6% at. Si, și 6-12% at. metal/metale de tranziție Me_1 , respectiv- ($Me_1 + Me_2$).	1
Invenția prezintă avantajul că permite creșterea semnificativă a rezistenței la uzură prin eroziune și coroziune a suprafeței unor piese solicate mecanic prin realizarea unui material monostrat de acoperire a unor astfel de piese și componente mecanice, cu bună aderență la substrat și fiabilitate adecvată, în mod economic, prin următoarele caracteristici ale materialului de acoperire monostrat conform invenției:	3
- are o compoziție multifazică, constând din cristalite metalice și/sau de carburi metalice (soluții solide bazate pe structura ZrC) încorporate într-o matrice amorfă de carbon hidrogenat și/sau SiC;	5
- are structuri fine (nanostructuri) cu cristalite de dimensiuni sub 10 nm;	7
- are durități ridicate de 30...48 GPa;	9
- are grosimi de 2...5 μm ;	11
- are aderență bună la substrat, având forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 25...38 N;	13
- are comportament bun la frecare, având coeficienți de frecare în regim uscat de 0,1...0,4 și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,15...0,25;	15
- are rezistență bună la uzare, având rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat de $0,8...3 \times 10^{-6} mm^3 N^{-1} m^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl de $2...5 \times 10^{-6} mm^3 N^{-1} m^{-1}$;	17
- are rezistență bună la coroziune, având densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0,9% NaCl de 0,5...1 $\mu A/cm^2$ și respectiv, 40...90 k Ω ;	19
- nu modifică dimensiunile reperelor acoperite;	21
- nu modifică caracteristicile structurale ale materialului substrat.	23
Invenția este prezentată pe larg în continuare prin două exemple de realizare.	25
Conform invenției, materialul de acoperire pentru piese metalice solicate mecanic este constituit din carburi complexe suprastoihiometrice ce conțin Zr ca metal de bază, cu o concentrație atomică de minim 20% at., C cu o concentrație minimă de 50% at., precum și adaosuri de Si (3-6% at.) și de unul sau două metale de tranziție cu concentrația de 6-12% at.	27
Materialele de acoperire, conform invenției, sunt descrise de formulele:	29
- $ZrSiC-Me_1$, unde Me_1 este unul dintre metalele Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni sau Cu, Me_1 fiind adaos la compusul de bază ZrSiC;	31
- $ZrSiC-Me_1Me_2$, unde Me_1 și Me_2 , diferite între ele, sunt unele dintre metalele Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni sau Cu, Me_1 și Me_2 fiind adaosuri la compusul de bază ZrSiC.	33
Materialul de acoperire conform invenției, este obținut printr-o metodă de depunere fizică din fază de vapori (pulverizare magnetron sau evaporare cu arc catodic) într-o plasmă reactivă cu conținut de atomi și ioni metalici (Zr și unul sau două dintre metalele alese ca adaosuri) și nemetalici (C și Si). Atomii de carbon se obțin din disocierea unei hidrocarburi gazoase (CH_4 , C_2H_2 etc.), iar atomii de metal și Si provin din pulverizarea sau evaporarea unor ținte ce conțin aceste elemente. Temperatura substratului în timpul depunerii este între 200 și 350°C, ceea ce nu provoacă modificări ale caracteristicilor structurale și mecanice ale acestuia, iar durata depunerii este între 50 și 200 min.	35
Un exemplu de realizare a materialului monostrat prin metoda evaporării cu arc catodic în atmosferă de acetilenă (C_2H_2) este, conform invenției, ZrSiC-Ni. Incinta tehnologică conține doi catozi confecționați dintr-un aliaj de ZrSi (Zr 84% at., Si 16% at.; puritate 99,9%) și, respectiv, din Ni (puritate 99,9%). Materialul monostrat este obținut într-o plasmă	37

1 reactivă cu atomi și ioni de zirconiu, nichel, siliciu și carbon, la o presiune reziduală de
5x10⁻² Pa. Durata depunerii este de 50 min, temperatura substratului în timpul depunerii este
3 de 320°C, astfel că în aceste condiții nu se produc modificări ale caracteristicilor structurale
și mecanice ale substratului. Înainte de introducere în incinta tehnologică de depunere,
5 materialul-substrat este curățat utilizând o baie de ultrasunete cu solvenți organici timp de
circa 10 min. După aceasta, materialul-substrat este introdus în incinta tehnologică și plasat
7 pe un suport rotitor care asigură uniformitatea stratului depus, după care are loc vidarea
incintei la o presiune de 5x10⁻⁴ Pa. Materialul-substrat este apoi curățat prin pulverizare cu
9 ioni de Ar⁺ de 1 keV timp de 10 min. În continuare, este introdusă acetilenă printr-un controlor
de debit masic la un debit de 130 cm³/min și se aprinde descărcarea în regim de arc, la
11 curenți de 130A și 100 A la catodii de Zr și, respectiv, de Ni. Se menține descărcarea în
regim constant timp de 50 min, rezultând materialul monostrat ZrSiC-Ni cu următoarele
13 caracteristici: concentrații atomice Zr - 21,6% at., Si - 4,1% at., C - 65,1% at., Ni - 9,2% at.,
grosime de 3,6 μm, duritate de 40,2 GPa, forța normală critică de 31 N, coeficienți de frecare
15 în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,13 și respectiv, 0,18, rată de uzare în regim
uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de 1,1x10⁻⁶ mm³N⁻¹m⁻¹ și respectiv 2,6x10⁻⁶ mm³N⁻¹m⁻¹,
17 densitate de curent de coroziune și rezistență de polarizare în soluție salină 0,9% NaCl de
0,8 μA/cm² și respectiv, de 52 kΩ.

19 Un alt exemplu de realizare a materialului monostrat prin metoda pulverizării
magnetron în atmosferă de metan (CH₄) și Ar este, conform invenției, ZrSiC-NbCu. Incinta
21 tehnologică conține 4 catodi (Zr, Si, Nb, Cu), fiecare având diametrul de 5 cm, poziționați
confocal la o distanță de 15 cm față de suportul rotitor al materialului substrat. Înainte de
23 introducerea în incinta tehnologică, materialul substrat este curățat în baie de ultrasunete cu
solvenți organici (timp-10 min). După introducerea materialului- substrat pe suportul rotitor
25 din incintă, aceasta este vidată până la o presiune reziduală de 5x10⁻⁵ Pa. În continuare,
materialul-substrat este curățat prin pulverizare ionică cu ioni de Ar⁺ de 1 keV timp de 10 min.
27 După aceasta, sunt introduse argonul și metanul prin controloare de debit masic, la debitele
de 7 și, respectiv, 3 cm³/min, rezultând presiunea de lucru de 6,7x10⁻¹ Pa, și se aprinde
29 descărcarea magnetron, aplicându-se pe catodii de Zr, Si, Nb și Cu puterile de 130, 100,
80 și respectiv, 70 W. Temperatura substratului este de 200°C și durata depunerii este de
31 240 min.

Materialul monostrat ZrSiC-NbCu astfel obținut are următoarele caracteristici: con-
33 centrații atomice: Zr - 25,5% at., Si - 3,3% at., C - 54,1% at., Nb - 11,5% at., Cu - 5,6% at.,
grosime de 2,4 μm, duritate de 30,6 GPa, forța normală critică de 36 N, coeficienți de frecare
35 în regim uscat și soluție salină de 0,9% NaCl de 0,23 și, respectiv- 0,19, rată de uzare în
regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de 2,4x10⁻⁶ mm³N⁻¹m⁻¹ și, respectiv, 4,3x10⁻⁶
37 mm³N⁻¹m⁻¹, densitate de curent de coroziune și rezistență de polarizare în soluție salină 0,9%
NaCl, de 0,6 μA/cm² și, respectiv, de 74 kΩ.

	1
1. Material de acoperire tip monostrat multicomponent nanostructurat din ZrSiC cu adaos metalic, compus din carburi complexe suprastoichiometrice ce conțin Zr ca metal de bază și obținut printr-o metodă de depunere fizică din fază de vapori, caracterizat prin aceea că , metalul de adaos al materialului descris de formula $ZrSiC-Me_1$ este unul dintre metalele de tranziție: $Me_1 = Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni$ sau Cu , iar elementele componente sunt în procentaj de: minim 20% at. Zr, minim 50% at. C, 3-6% at. Si, și 6-12% at. metal de tranziție Me_1 .	3 5 7 9
2. Material de acoperire tip monostrat multicomponent nanostructurat din ZrSiC cu adaos metalic bicomponent, compus din carburi complexe suprastoichiometrice ce conțin Zr ca metal de bază și obținut printr-o metodă de depunere fizică din fază de vapori, caracterizat prin aceea că , cele două metale de adaos Me_1, Me_2 , diferite între ele, ale materialului descris de formula $ZrSiC-Me_1Me_2$ sunt alese dintre metalele de tranziție: $Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni$ sau Cu , iar elementele componente sunt în procentaj de: minim 20% at. Zr, minim 50% at. C, 3-6% at. Si, și 6-12% at. metale de tranziție Me_1, Me_2 .	11 13 15
3. Material de acoperire, conform revendicării 1 sau 2, caracterizat prin aceea că , are grosimi de $2...5\ \mu m$, durități de $30...48\ GPa$, forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de $25...38\ N$, coeficienți de frecare în regim uscat de $0,1...0,4$ și în soluție salină 0,9% NaCl, de $0,15...0,25$, rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat de $0,8...3 \times 10^{-6}\ mm^3 N^{-1} m^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl, de $2...5 \times 10^{-6}\ mm^3 N^{-1} m^{-1}$, densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină de 0,9% NaCl, de $0,5...1\ \mu A/cm^2$ și respectiv, de $90\ k\Omega$.	17 19 21 23

