



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00368

(22) Data de depozit: 29/06/2020

(41) Data publicării cererii:
30/12/2021 BOPI nr. 12/2021

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

(72) Inventatori:
• TEIȘANU ARISTOFAN ALEXANDRU,
STR. PĂDURIȘ NR.3, BL. B25, SC.1, AP.1,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• IORDOC MIHAI, ALEEA TERASEI NR.4,
BL. E 2, SC.2, ET.1, SC.2, AP.28,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• TSAKIRIS VIOLETA,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 18, BL. 23,
SC. B, ET. 4, AP. 66, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CULCEA ANDREEA LUCICA, STR. 1 MAI,
NR.68, BL.203, SC.A, AP.4, ALEXANDRIA,
TR, RO

(54) METODA DE OBTINERE A DEPUERILOR METALICE
CU GRADIENT, PRIN PULVERIZARE CU MAGNETRON
ASISTAT CU LASER

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a depunerilor metalice cu gradient prin pulverizare cu un magnetron asistat de laser, care asigură obținerea unor straturi rezistente la uzură și coroziune, pe suport de oțel inoxidabil uzual 304 sau 304D, utilizând ținte pentru magnetron elaborate din aliaje de înaltă calitate special concepute în acest scop. Metoda conform invenției constă în realizarea unor acoperiri metalice în strat subțire cu gradient pe suport metalic pornind de la ținte de magnetron din aliaje uzuale de Nb - Zr și aliaje de Ta - Nb - Zr, cu următoarele etape tehnologice: pregătirea suprafeței suportului, selectarea țintei magnetron-

nului, stabilirea parametrilor de pulverizare cu magnetron, stabilirea duratei depunerii în plasmă, stabilirea parametrilor procesului de recoacere și pornirea procesului de oxidare/nitrurare urmată de o recoacere finală, depunerea metalică cu gradient pe suport metalic având o grosime cuprinsă între 1...5 μm, măsurată de la suprafața inițială a suportului metalic, cu un gradient de difuzie cu grosimea situată în domeniul zecilor de microni.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Metoda de obținere a depunerilor metalice cu gradient, prin pulverizare cu magnetron asistat cu laser

Invenția se referă la o metoda de obținere a depunerilor metalice cu gradient, prin pulverizare cu un magnetron asistat cu laser, care asigură obținerea unor straturi rezistente la coroziune și uzură, pe suport de oțel inoxidabil uzual (304, 304D), utilizând tinte pentru magnetron, elaborate din aliaje de înaltă calitate, special concepute în acest scop.

In domeniul acoperirilor metalice, exista mai multe metode de depunere a unor straturi subțiri pe suport metalic, si anume:

- Acoperire în strat subțire prin depunere prin pulverizare cu magnetron

Dezavantajul principal al acestei metode constă într-o aderență slabă a stratului la suportul metalic și proprietăți la uzura, scăzute.

- Acoperire în strat subțire prin pulverizare cu magnetron și tratament termic de recoacere (annealing)

Dezavantajul principal al acestei metode constă într-o aderență slabă a stratului la suportul metalic. Proprietățile la uzura sunt îmbunătățite după aplicarea tratamentului termic de recoacere.

- Acoperire în strat de grosime medie prin placare electrochimică

Dezavantajul principal al acestei metode constă într-o aderență slabă a stratului la suportul metalic și proprietăți la uzura, scăzute.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unor acoperiri metalice cu gradient, cu un grad înalt de aderență la suportul metalic, cu proprietăți foarte bune la uzura și rezistență ridicată la coroziune, prin pulverizare cu magnetron asistat cu laser, urmata de **annealing** și oxidare sau nitrurare activă în plasma și **annealing final**.

Metoda de pulverizare cu un magnetron asistat cu laser pentru depunerea metalică cu gradient, conform invenției, elimină dezavantajele mai sus menționate, prin aceea că, constă în realizarea de acoperiri metalice în strat subțire, cu gradient, pe suport metalic, utilizând ținte de magnetron elaborate din aliaje uzuale de Nb-Zr și Nb-Zr-Ta, prin parcurgerea următoarelor etape tehnologice:

- pregătirea suprafeței suportului din oțel inoxidabil;
- selectarea tinte de pulverizare cu magnetron;
- stabilirea parametrilor de pulverizare cu magnetron;
- stabilirea duratei depunerii plasmei;
- stabilirea parametrilor de annealing;
- pornirea depunerii în plasma;
- pornirea procesului de annealing;
- pornirea procesului de oxidare/nitrurare;
- efectuarea procesului de annealing final.

Această metodă permite obținerea depunerilor metalice cu gradient, pe suport metalic, de grosime cuprinsă în intervalul 1-5 μm , măsurată de la suprafața suportului metalic din oțel inoxidabil și o grosime a gradientului de difuzie, în domeniul zecilor de microni, obținându-se o depunere metalică cu o aderență excelentă la suportul metalic și cu o rezistență foarte bună la uzură și la coroziune.

Descrierea invenției

În figura 1 este prezentată schema metodei prezentei invenții.

Tintele magnetronului (3) care urmează să fie utilizate pentru depunere sunt aliajele Nb-Zr și Nb-Zr-Ta, disponibile pe piață.

Principiul metodei constă dintr-o încălzire controlată cu laser a materialului suport (2) în timpul primei etape a procesului de pulverizare cu magnetron, care permite materialului depus

să difuzeze în suport la un nivel proporțional cu timpul și temperatura de încălzire. Prin această metodă de depunere, nu va fi implicat nici un proces de topire și prin urmare, nu vor fi probleme specifice legate de procesele de aliere, cum ar fi apariția de tensiuni mecanice după solidificarea de fază. În momentul în care se obține grosimea vizată a stratului depus, magnetronul se oprește. Pentru optimizarea stratului depus, acesta este supus mai departe unui tratament suplimentar de recoacere. Procesul de annealing este realizat cu ajutorul unui dispozitiv de încălzire prin baleiaj laser.

Stratul de acoperire este tratat suplimentar pentru a îmbunătăți proprietățile chimice și de uzură, prin metode de oxidare pentru aliaje pe bază de zirconiu sau prin nitrurare, pentru aliaje pe bază de tantal. Pentru a obține o suprafață de înaltă calitate, aceste procese sunt efectuate în aceeași celulă a magnetronului, prin adăugare de oxigen, respectiv azot, în compoziția plasmei, printr-o metodă numită metoda de *depunere reactivă în plasma*.

Această metodă permite obținerea unor piese mecanice de înaltă performanță, pornind de la aliaje accesibile și economisind materiale scumpe și rare, precum tantal, niobiu și zirconiu, ceea ce duce la o economie considerabilă a costurilor de fabricație. Metoda este, de asemenea, potrivită pentru tehnologiile de protezare umană metalică în interiorul corpului.

Laserul (6) utilizat în procesul de depunere este un dispozitiv tip solid state, cu emisie în infraroșu (1220nm) cu putere medie, în domeniul zecilor de wați. Radiația laser baleiază întreaga suprafață a suportului urmând un model geometric, rezultând o încălzire locală a suprafeței suportului, într-un domeniu de temperaturi în intervalul 900 -1230°C.

Adâncimea de difuzie a materialului țintei depinde foarte mult de temperatura locală a suportului, precum și de materialul din care este confecționat. Viteza de depunere depinde de densitatea de putere a plasmei pe suprafața suportului. Grosimea stratului depus depinde de durata depunerii în plasmă și de proprietățile și compoziția țintei magnetronului. La schimbarea țintei, calibrarea magnetronului trebuie să fie refăcută.

Metoda implică următoarele etape:

1. Pregătirea suprafeței suportului

Pentru a obține o depunere de înaltă calitate, suprafața suportului trebuie să fie rectificată, șlefuită și lăpuita, pentru a avea o rugozitate în intervalul $0,1 \div 0,2 \mu\text{m}$. După aceste operații mecanice, suportul trebuie curățat mai întâi în baie cu ultrasunete, în izopropanol, timp de 20 de minute, urmat de o curățare cu acetona de uz electronic, în aceleași condiții. La inspecția vizuală, suprafața suportului trebuie să fie clară și omogenă, fără să prezinte zgârieturi și pete. După finalizarea acestui proces, suportul astfel pregătit, este plasat în masa rotativă a magnetronului.

2. Selectarea țintei magnetronului

Metoda implică ținte de magnetron comerciale, bazate pe:

- aliaje de Nb-Zr;
- aliaje de Nb-Zr-Ta.

Selectarea țintei este legată de destinația și condițiile de funcționare ale pieselor, cum ar fi: tipul de uzură (uscat sau lubrifiat), temperatura de operare și mediul coroziv.

Diametrul țintei magnetronului depinde de tipul de magnetron și este în intervalul $1 \div 5 \text{ inch}$.

Țintele din aliaje de Nb-Zr sunt utilizate pentru obținerea suprafețelor finale prin oxidare pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice și rezistența la coroziune.

Țintele din aliaje de Nb-Zr-Ta sunt utilizate pentru obținerea suprafețelor finale prin nitrurare.

Ținta selectată este plasată în ansamblul capului magnetron.

3. Stabilirea parametrilor de pulverizare cu magnetron.

Parametrii de pulverizare cu magnetron sunt:

- Presiunea inițială a gazului de lucru, argon, care trebuie să fie, în funcție de tipul de magnetron, în domeniul $2 \div 8 \cdot 10^{-4} \text{ torr}$;

- Stabilirea presiunii parțiale a gazului de lucru activ, care este 0,5% din presiunea argonului pentru oxigen și 2% din presiunea argonului, pentru azot; această presiune parțială a gazului de lucru este menținută constantă în timpul procesului de depunere de către sistemul automat de alimentare cu gaz de lucru.

- Stabilirea puterii plasmă și a tipului de plasmă. Deoarece toate țintele implicate sunt metalice și deci, conductive electric, se va utiliza o depunere în plasmă de curent continuu (CC). Puterea plasmă este în intervalul 100 - 500 W, în funcție de materialul țintă și de diametrul țintei. Puterea plasmă trebuie reglată experimental pentru a asigura parametrii optimi de depunere.

4. Stabilirea duratei de depunere în plasmă. Durata depunerii în plasmă este în intervalul $2 \div 10$ minute, în funcție de materialul țintei și de grosimea ce se dorește a fi obținută a stratului depus. Durata plasmă trebuie, de asemenea, să fie reglată experimental pentru a asigura parametrii optimi de depunere.

5. Stabilirea parametrilor procesului de annealing. Procesul de **annealing** se realizează prin încălzirea cu baleiaj laser. Parametrii procesului de annealing sunt puterea laserului și durata procesului. Acești doi parametri depind de materialul țintei, materialul de suport și de grosimea stratului de depunere și trebuie, de asemenea, stabiliți experimental.

6. Pornirea procesului de depunere în plasmă. Se pornește sistemul de depunere cu magnetron, prin activarea pompelor de vidare, anume pompa de vid preliminar și pompa de turbomoleculară. După finalizarea procesului de vidare, se pornește sistemul de alimentare cu argon. După ce s-au setat primii trei parametri (putere, presiunea gazului de lucru, durata procesului de depunere), se pornește plasma în CC, iar după stabilizarea plasmă, care se produce în intervalul $5 \div 10$ secunde, dacă toți parametrii plasmă sunt corect reglați, se pornește sistemul de baleiaj laser. Timpul etapei de depunere asistată cu laser este în interval de zeci de minute, în funcție de grosimea vizată a stratului de depunere.

7. Pornirea procesului de annealing. După obținerea grosimii vizate, se închide plasma. Procesul de annealing are loc prin încălzirea stratului prin baleiaj laser. În timpul acestui proces, puterea laserului este ridicată cu $10 \div 20\%$, în comparație cu puterea utilizată în procesul de depunere. Durata procesului de annealing este de $2 \div 10$ minute, fiind dependentă atât de materialul țintei cât și de materialul suport, pe care se face depunerea stratului metalic.

8. Pornirea procesului de oxidare/nitrurare. După finalizarea procesului de annealing, se oprește laserul și se pornește plasma din nou. După stabilizarea plasmă, se pornește alimentarea cu gaz reactiv (argon sau azot). Durata acestei etape a procesului, se situează în intervalul $2 \div 5$ minute, fiind dependentă de materialul țintei și de proprietățile finale vizate pentru stratul depus.

9. Procesul final de annealing. În unele cazuri, stratul final de oxid sau de nitrură, trebuie să fie, de asemenea, supus procesului de annealing. Acest proces se realizează folosind dispozitivul de încălzire prin baleiaj laser. Parametrii finali ai procesului de annealing trebuie să fie stabiliți experimental pentru fiecare țintă și material de suport în parte. După finalizarea acestei etape finale, suportul pe care s-a depus stratul metalic este scos din suportul magnetron.

10. Verificarea calității depunerii. Înainte ca toți parametrii să fie setați prin reglaj experimental, calitatea stratului depus trebuie verificată. Verificarea calității depunerii se realizează în două moduri:

- **Prin metode nedistructive.**

- Suprafața stratului este, mai întâi, supusă inspecției vizuale. Aspectul suprafeței trebuie să fie omogen, în ceea ce privește culoarea și rugozitatea. După aceea, suportul este examinat prin tehnici SEM (Scanning Electronic Microscopy). Se măsoară, comparativ, dimensiunile de particule depuse, începând de la margine și până la centrul suportului. Dimensiunea particulelor trebuie să fie cuprinsă între

5

0,3 ÷ 0,5 μ m. De asemenea, dimensiunea particulelor trebuie să varieze cu maximum 20%, începând de la margine până la centrul suportului. Pentru a stabili uniformitatea compoziției chimice a stratului depus, se va efectua analiza EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis).

- Prin metode distructive.

- Pentru verificarea proprietăților mecanice, duritatea stratului depus va fi măsurată cu ajutorul unui dispozitiv de testare prin nanoindentare. Pentru încercarea la uzura, suprafața stratului depus va fi supusă unui test de uzură, uscat sau lubrifiat, folosind un dispozitiv tribologic dedicat, pentru a dovedi că parametrii de rezistență sunt îndepliniți, în conformitate cu specificațiile date în condiții reale de lucru.

- Pentru rezistența la coroziune, testul electrochimic va fi efectuat, de asemenea, în condiții reale de lucru.

Toate aceste teste vor fi efectuate numai în etapa de reglare.

Bibliografie

1. Ohring, Milton. *Materials Science of Thin Films* (2nd ed.). Academic Press, p. 215.
2. Bernhard Wolf (1995). *Handbook of ion sources*. CRC Press, p. 222. ISBN 978-0-8493-2502-1.
3. K. Ishii (1989). "High-rate low kinetic energy gas-flow-sputtering system". *Journal of Vacuum Science and Technology A*. **7** (2): 256–258. doi:10.1116/1.576129.
4. T. Jung & A. Westphal (1991). "Zirconia thin film deposition on silicon by reactive gas flow sputtering: the influence of low energy particle bombardment". *Mat. Sci. Eng. A*. **140**: 528–533. doi:10.1016/0921-5093(91)90474-2.
5. K. Ortner; M. Birkholz & T. Jung (2003). "Neue Entwicklungen beim Hohlkatoden-Gasflusssputtern" (PDF). *Vac. Praxis (in German)*. **15** (5): 236–239. doi:10.1002/vipr.200300196.
6. J.A. Thornton (1974). "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings". *Journal of Vacuum Science and Technology*. **11** (4): 666–670. Bibcode:1974JVST...11..666T. doi:10.1116/1.1312732.
7. B. A. Movchan & A. V. Demchishin (1969). "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide". *Phys. Met. Metallogr.* **28**: 83–90.
8. H. Windischman (1992). "Intrinsic stress in sputter-deposited thin film". *Crit. Rev. Sol. St. Mat. Sci.* **17** (6): 547–596. Bibcode:1992CRSSM..17..547W. doi:10.1080/10408439208244586.
9. M. Birkholz; C. Genzel & T. Jung (2004). "X-ray diffraction study of residual stress and preferred orientation in thin titanium films subjected to a high ion flux during deposition" (PDF). *J. Appl. Phys.* **96** (12): 7202–7211. Bibcode:2004JAP....96.7202B. doi:10.1063/1.1814413.

Revendicare

Metoda de obținere a depunerilor metalice cu gradient, prin pulverizare cu magnetron asistat cu laser, **constă în aceea că**, sunt realizate acoperiri metalice în strat subțire cu gradient pe suport metalic, pornind de la ținte de magnetron din aliaje uzuale de Nb-Zr și aliaje de Ta-Nb-Zr, folosind următoarele etape tehnologice: pregătirea suprafeței suportului, selectarea țintei magnetronului, stabilirea parametrilor de pulverizare cu magnetron, stabilirea duratei depunerii în plasmă, stabilirea parametrilor procesului de annealing, pornirea procesului de depunere în plasmă, pornirea procesului de annealing, pornirea procesului de oxidare/nitrurare, annealing final. Această metodă permite obținerea depunerii metalice cu gradient pe suportul metalic, având grosimea în intervalul $1 \div 5 \mu\text{m}$, măsurată de la suprafața inițială a suportului metalic, cu un gradient de difuzie cu grosime situată în domeniul zecilor de microni, obținându-se o aderență excelentă la suportul metalic și cu rezistență foarte bună, la uzură și la coroziune.

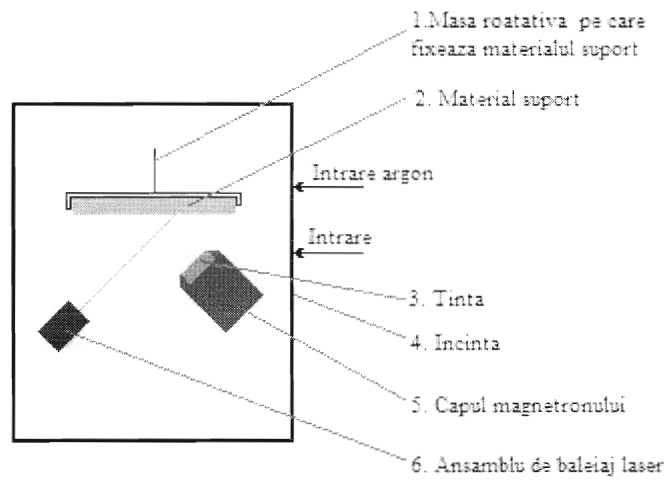


Figura 1