



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00621**

(22) Data de depozit: **30.06.2011**

(41) Data publicării cererii:
29.11.2012 BOPI nr. 11/2012

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA HULUBEI"
(IFIN-HH), STR. REACTORULUI NR. 30, PO
BOX MG-6, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **MATEESCU GHEORGHE,
STR. NUCȘOARA NR. 6, BL. 42, SC. E,
ET. 1, AP. 70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **MATEESCU ALICE ORTANSA,
STR. ION MIHALACHE NR. 187, BL. 4,
ET. 6, AP. 28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **METODĂ DE ACOPERIRE ÎN VID A PIESELOR METALICE
CU STRATURI SUBȚIRI LUBRIFIANTE ȘI ANTIUZURĂ
USCATE, PE BAZĂ DE BISULFURĂ DE WOLFRAM (WS₂),
DINTR-UN COMPUS NOU (WS₂ PLUS METAL), PRIN
METODE TIP PVD (PULVERIZARE MAGNETRON
STANDARD, PULVERIZARE MAGNETRON IONIZATĂ ETC.)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de acoperire în vid a pieselor metalice cu straturi subțiri, lubrifiante, și antiuzură, uscate, dintr-un compus WS₂ + Metal, folosind metode de pulverizare tip magnetron, pulverizare magnetron ionizată sau evaporare în arc catodic, în vederea reducerii coeficienților de frecare static și dinamic ai suprafețelor de lucru ale acestor piese. Metoda conform invenției constă în acoperirea suprafețelor pieselor metalice folosind pulverizarea simultană a WS₂ și a unui metal care poate fi Ti, Mo, Cr, Al sau altele asemenea, din două ținte de pulverizare independente, dispuse pe două dispozitive de pulverizare tip magnetron. Stratul

de acoperire conform invenției este realizat din WS₂ și un metal ca Ti, Mo, Cr, Ag, Al etc., are o structură de tip monostrat, cu compoziție constantă sau graduală de la 100% până la 0% metal, sau cu o structură de tip multistrat, având diverse compoziții și grosimi ale straturilor intermediare, straturile subțiri multiple, cu structuri superlatice, având grosimi de 2...10 nm, iar grosimea totală a straturilor depuse este mai mare de 0, 5 μm.

Revendicări: 5

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).



18

DESCRIEREA INVENTIEI

Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura uscate, pe baza de bisulfura de wolfram (WS_2), dintr-un compus nou ($WS_2+Metal$), prin metode tip PVD (*pulverizare magnetron standard, pulverizare magnetron ionizata, etc.*)

Frecarea este problema esentiala a tuturor sistemelor mecanice, ce provoaca prin uzura, zgomote si incalzire exagerata, distrugerea inainte de termen a acestora. Frecarea este o masura a fortei ce se opune miscarii in contact a doua materiale/obiecte si este redată prin coeficientul de frecare, ce reprezinta raportul dintre forta tangentiala de punere in miscare a unui obiect si sarcina normala pe care acesta o exercita asupra obiectului in contact.

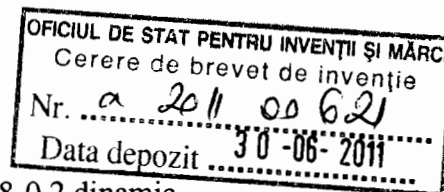
In realitate coeficientul de frecare este un parametru dependent de sistem ce este puternic influentat de: natura materialelor, rugozitatea, aderența moleculara si efectele de deformare a suprafetelor aflate in contact; mediul in care se afla obiectele (*aerul ambiental, vacuum, mediu special*) si parametrii acestuia (*compozitie, presiune, umiditate, temperatura*).

Practica arata ca exista un **coeficient de frecare static**, ce apare la punerea in miscare a obiectului si un **coeficient de frecare dinamic** (*mult mai mic decat cel static*), ce apare atunci cand cel puțin unul dintre obiectele aflate in contact se gaseste in miscare.

Tot practica a demonstrat ca atunci cand suprafata materialului obiectului de contact se durifica, coeficientul de frecare se reduce. In baza acestui fapt, in cadrul inventiei, pentru cresterea duritatii acoperirii lubrifiante se utilizeaza intotdeauna ca prim strat, compusul $WS_2+Metal$, cu concentratie descrescatoare a continutului de metal.

Spre exemplificare, conform studiilor efectuate recent, coeficientul de frecare pentru:

- fier-fier, in aer uscat este: 1,00 static
- fier-fier, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,15-0,2
- otel-otel, in aer uscat, cu suprafete curate este: 0,78 static si 0,42 dinamic
- otel-otel, in aer uscat, cu suprafete oxidate este: 0,27 static
- otel-otel, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,05-0,11 static si 0,029-0,12 dinamic
- otel-grafit, in aer uscat este: 0,1 static
- otel dur-grafit, in aer uscat este: 0,09 static
- otel-grafit, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,1 static
- otel-bronz, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,16 static
- otel-carbura de wolfram, in aer uscat este: 0,4-0,6 static
- otel-carbura de wolfram, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,08-0,2 dinamic
- otel-teflon, in aer uscat este: 0,04 static



Solutia radicala de reducere a frecarii o constituie utilizarea lubrifiantilor uscaci de top (*cu: coeficient de frecare in aer fata de otel = $CF < 0,1-0,4$; rezistenta chimica si termica buna*), ce permit functionarea fara lubrifiant lichid, din care fac parte:

- teflonul (*poli-tetra-fluor-etilena*)-ca marca comerciala DuPont-cu coeficientul de frecare de 0,05-0,08 si temperatura maxima de lucru de 288 °C.
- compusii metalelor tranzitionale din grupa a 6-a a tabelului periodic al elementelor (*Mo/W*) cu materialele din grupa a 16-a a tabelului periodic (*denumite "chalcogenide"*), precum: sulfurul-**S**; Seleniul-**Se** si Telurul-**Te**, cu formula generala: MX_2 (*Me = Mo/W si X = S/ Se/Te*). Cele mai cunoscute si mai utilizate materiale lubrifiante uscate din aceasta categorie sunt **Bisulfura de Molibden (MoS_2)** - cu $CF=0,06$ static si 0,15 dinamic si **Bisulfura de wolfram (WS_2)**, cu $CF = 0,03$ static si 0,07 dinamic .
- grafitul sau carbonul de tip diamant (*Diamond Like Carbon-DLC*), de tipul: **a-C** (*carbon amorf*); **a-C:H** (*carbon amorf hidrogenat*); **ta-C** (*carbon amorf tetraedal*) sau **ta-C:H** (*carbon amorf hidrogenat, tetraedal*), cu $CF = 0,01 \dots 0,1/0,5$.
- carburile si nitruurile metalelor tranzitionale precum: TiN cu $CF=0,4$; TiCN cu $CF=0,3$; TiAlN cu $CF=0,35$; CrN cu $CF=0,45$.

Inventia se refera la o metoda de acoperire in vid a pieselor metalice, cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura uscate, prin metode tip "PVD-Physical Vapor Deposition" (*evaporarea in arc catodic, pulverizarea tip magnetron, sau prin pulverizare magnetron ionizata*), dintr-un material nou, bazat pe bisulfura de wolfram si metal ($WS_2+Metal$), cu

proprietati lubrifiante si antiuzura imbunatatite fata de materialul de baza (WS_2), folosind pulverizarea simultana a Bisulfurii de Wolfram (*livrabila comercial ca tinta de pulverizare*) si a unui Metal (*de exemplu: Titan/ Molibden/ Crom/ Aluminiu, etc.*) din doua tinte de pulverizare independente, dispuse pe doua dispozitive de pulverizare de tip magnetron.

Bisulfura de wolfram (WS_2), cu proprietati lubrifiante usor superioare bisulfurii de molibden (MoS_2), este astazi materialul cu cel mai scazut coeficient de frecare ($CF=0,03$, in stare dinamica), atat in conditii normale de mediu cat si in vid si a fost utilizat la inceput de catre NASA ca lubrifiant pentru sonda spatia Mariner in spatiul cosmic, unde vidul inaintat si temperatura creaza conditii inacceptabile pentru lubrifiantii conventionali.

Bisulfura de wolfram (*cunoscuta ca strat subtire cu denumirea comerciala de Dicronite DL-5*) ce face parte din categoria "Transitional Metal Dichalcogenides" (TMD), alaturi de bisulfura de molibden (MoS_2 - *studziata indelung si larg utilizata*), teflonul si grafitul (*ce constituie lubrifiantii uscati de top si care au un coeficient de frecare cu putin mai mare decat al WS_2 , la sarcini ridicate-vezi fig. 1*), este folosita astazi in special in industria auto si aerospatiale sub forma de strat subtire singular ca **lubrifiant uscat, cu rol permanent**, obtinut din pulberi nanometrice prin diverse metode.

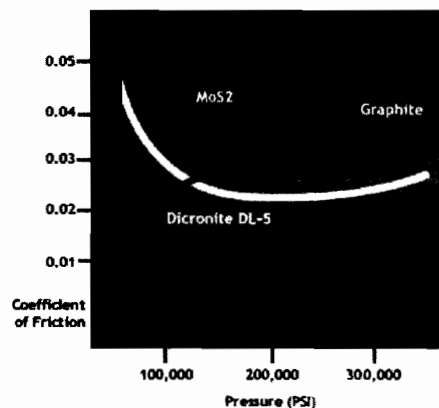


Fig. 1- Variatia coeficientului de frecare cu presiunea, pentru Lubrifiantii uscati de top

Termenul de "permanent" indica faptul ca acesti lubrifianti adera la suprafata de protejat (*fiind "lipiti" de aceasta*) prin legaturi chimice (*van der Waals, covalente, etc.*).

Pentru "lipirea" materialului lubrifiant uscat, precum WS_2 sau MoS_2 (*sub forma de pulbere nanometrica*) de piesa de protejat s-au dezvoltat diferite procedee:

- Acoperirea prin spray-erea cu aer (Spray Blasting),
- Acoperirea prin lustruirea cu pasta de alcool si pulbere nanometrica de WS_2/ MoS_2 ,
- Acoperirea cu pulbere prin vibratie.

In brevetele USA Nr. 3.632.368 si 3.644.133 este descrisa o metoda pentru "lipirea" permanenta a pulberii de WS_2 de piesa metalica, ce se bezeaza pe tehnica lipirii prin presare Prin procedeele clasice de "lipire" a WS_2 (*sub forma de pulbere sau de solutie coloidala*) de suprafata piesei de acoperit se pot realiza grosimi de maxim 0,5 micrometri.

Singurul material uscat foarte studiat si bine cunoscut, si cu o larga utilizare industriala este MoS_2 . Dezavantajul major al MoS_2 este dat de oxidarea rapida in aer umed, ce duce la cresterea sensibila a coeficientului de frecare. O imbunatatire sensibila a rezistentei la oxidare in aer umed s-a adus prin combinarea MoS_2 cu un metal (*vezi brevet 9514773.2/1995-GB*)

Dezavantajul celorlalti lubrifianti uscati de top (*precum teflonul sau grafitul*) il constituie faptul ca sunt "soft"si au o aderență mai scazuta pe piesele metalice, iar la presiuni/sarcini mari migreaza de pe suprafata acoperita si din aceasta cauza sunt mai putin utilizati industrial.

Lubrifiantii uscati au o structura lamelara (*de tipul grafitului*) si au fost initial utilizati sub forma de pulbere, sau in combinatie cu lubrifiantii lichizi. Astazi lubrifiantii uscati se folosesc in industria auto si industria aerospatiale sub forma de straturi subtiri depuse prin

sprayere, dar si prin metode tip PVD (*Physical Vapor Deposition*) sau CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivita pentru depunera simultana, in concentratiile dorite si cu o aderenta la substrat a lubrifiantilor uscati, precum: WS_2 , MoS_2 , PTFE, Grafitul, mai buna decat in cazul acoperirilor clasice din pulbere nanometrica.

Pulverizarea magnetron cu ionizare (*Ionised Magnetron Sputtering*) este o metoda noua de pulverizare magnetron ce utilizeaza pentru producerea materialului ionizat un magnetron clasic (*Catod de pulverizare Penning*) si o sursa de putere in impuls, (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) si datorita gradului foarte inalt de ionizare al materialului de depunere (*peste 90%*) asigura fata de pulverizarea magnetron standard, realizarea de pelicule dense (*fara porozitate*) si cu aderenta imbunatatita la substrat.

Avantajele esentiale ale utilizarii WS_2 ca material lubrifiant de acoperire sunt:

1. posibilitatea acoperirii cu o buna aderenta a tuturor materialelor metalice de interes,
2. asigurarea unui coeficient de frecare ultrascazut ($CF=0,03$),
3. depunerea sub forma de pelicule cu grosimea maxima de 0,5 microni, ce nu ridica probleme de toleranta pentru piesele de precizie,
4. domeniu functional larg de temperatura suportat: de la $-188^{\circ}C$ pana la $1316^{\circ}C$

Dezavantajele esentiale ale utilizarii WS_2 ca material lubrifiant de acoperire sunt:

1. duritatea desi este mai ridicata decat la celelalte materiale lubrifiante uscate, permitand sarcini de pana la 300.000 psi, ii limiteaza totusi utilizarea pentru sarcini mai mari,
2. coeficientul de frecare desi este cel mai scazut dintre materialele cunoscute astazi (*vezi fig. 1*) este totusi influentat de conditiile de mediu si in special de umiditate,
3. aderenta la toate metalele de interes tehnic, precum si rezistenta la oxidare termica, desi sunt considerate ridicate, acestea pot fi totusi imbunatatite, asa cum este dovedit si in cazul acoperirilor in vid cu produsul comercial MoST ($MoS_2 + Metal$), brevetat de compania Teer Cotings Ltd (*vezi brevet 9514773.2 -GB din 19.07.1995-Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide*).

Potrivit inventiei, metalul din noul compus pe baza de bisulfura de wolfram are rol de dopant, cu diverse concentratii ($0\%...100\%$) si actioneaza asupra materialului de baza (WS_2) pentru:

- a. imbunatatirea aderenței la substrat,
- b. cresterea duritatii peliculei si prin urmare sarcini mai mari,
- c. rezistenta imbunatatita la oxidare la temperaturi inalte,
- d. reducerea influentei cresterii umiditatii asupra cresterii coeficientului de frecare,
- e. densificarea stratului depus, cu eliminarea porozitatii,
- f. rezistenta la uzura imbunatatita si prin urmare si durata de viata mai mare,
- g. nu afecteaza lipsa de toxicitate a produsului de baza.

Se da mai jos un exemplu de realizare a inventiei, pentru acoperirea multistrat cu "structura superlattice" (*grosime strat intermediar, intre 2 si 10 nm*), cu straturi subtiri lubrifiante si rezistenta la uzura pe baza de WS_2+Ti , folosind co-pulverizarea magnetron standard, sau in impuls de mare putere, din doua tinte de pulverizare din WS_2 si respectiv Ti:

1. strat de aderenta la substrat din titan, cu grosimea de 5-10 nm,
2. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 95% si grosime de 5-10 nm,
3. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 90% si grosime de 5-10 nm,
4. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 85% si grosime de 5-10 nm,
5. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 80% si grosime de 5-10 nm,
6. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 75% si grosime de 5-10 nm,
7. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 70% si grosime de 5-10 nm,
8. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 65% si grosime de 5-10 nm,
9. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 60% si grosime de 5-10 nm,
10. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 55% si grosime de 5-10 nm,
11. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 50% si grosime de 5-10 nm,
12. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 45% si grosime de 5-10 nm,

13. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 40% si grosime de 5-10 nm,
14. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 35% si grosime de 5-10 nm,
15. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 30% si grosime de 5-10 nm,
16. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 25% si grosime de 5-10 nm,
17. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 20% si grosime de 5-10 nm,
18. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 15% si grosime de 5-10 nm,
19. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 10% si grosime de 5-10 nm,
20. strat intermediar din WS_2+Ti , cu concentratie de Ti de 5% si grosime de 5-10 nm,
21. strat final din WS_2 , (*fara Ti*) cu grosime de 10-500 nm,

Pentru cresterea grosimii totale a acoperirii cu implicatii directe asupra cresterii duratei de viata a acoperirii, straturile intermediare 2-20 se pot repeta.

REVENDICARILE INVENTIEI

Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura uscate, pe baza de bisulfura de wolfram (WS_2), dintr-un compus nou ($WS_2+Metal$), prin metode tip PVD (*pulverizare magnetron standard, pulverizare magnetron ionizata, etc.*)

1. Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice, cu un compus nou ($WS_2+Metal$) prin metode tip "Physical Vapor Deposition-PVD", sau "Ionised PVD" (*Pulverizare tip magnetron Standard, sau prin Pulverizare Magnetron Ionizata*), folosind pulverizarea simultana a Bisulfurii de Wolfram (*livrabila comercial ca tinta de pulverizare*) si a unui Metal (*de exemplu: Titan/ Crom/ Aluminiu, etc.*) din doua tinte de pulverizare independente, dispuse pe doua dispozitive de pulverizare de tip magnetron, ce asigura realizarea de acoperiri antiuzura cu grosimi mai mari de $0,5 \mu m$ (*cat se obtine prin metodele clasice cu pulberi nanometrice din WS_2*) si cu proprietati tribologice mai bune decat ale materialului de baza (WS_2).
2. Compus nou din $WS_2+Metal$ (*Ti, Al, Cr, Ag, etc.*), cu proprietati antiuzura superioare fata de Bisulfura de Wolfram (*aderenta mai buna la substrat; duritate si sarcini de lucru mai mari; rezistenta la oxidare termica imbunatatita; influenta mai redusa a umiditatii asupra coeficientului de frecare; rezistenta la uzura imbunatatita*).
3. Compus nou din $WS_2+Metal$ si realizat cu o structura de tip monostrat cu compozitie constanta, sau graduala (*de la 100% Metal si pana la 0% Metal*) si cu grosimi totale mai mari de $0,5 \mu m$, cat se poate depune prin procedeele clasice din pulberi nanometrice sau solutii coloidale de WS_2 si care are proprietati antiuzura mai bune decat ale materialului de baza (WS_2).
4. Compus nou din $WS_2+Metal$ si realizat cu o structura de tip multistrat, cu diverse compozitii si grosimi ale straturilor intermediare, si cu grosimi totale mai mari de $0,5 \mu m$, cat se poate depune prin procedeele clasice din pulberi nanometrice sau solutii coloidale de WS_2 .
5. Straturi subtiri multiple nanostructurate cu structura "superlatice" (*cu grosimi ale straturilor intermediare de 2-10 nm*) si concentratii ale metalului intr-o gama extrem de larga (*de la 100% si pana la 0%*), ce asigura proprietati antiuzura imbunatatite fata de multistraturile fara structura "superlatice".